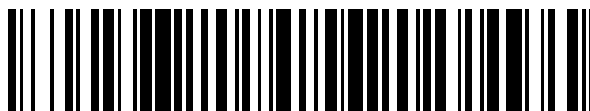


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 202**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/48** (2006.01) **C23C 22/83** (2006.01)

**B05D 3/10** (2006.01)

**C09D 139/00** (2006.01)

**C09D 175/04** (2006.01)

**C09D 183/08** (2006.01)

**C25D 9/10** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

**C09D 163/00** (2006.01)

**C23C 22/50** (2006.01)

**C23C 22/56** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2007 E 07737551 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 1997935**

54 Título: **Composición para el tratamiento de superficies metálicas, método para el tratamiento de superficies metálicas, y material metálico**

30 Prioridad:

**01.03.2006 JP 2006054861**

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

**02.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**INBE, TOSHIO y  
KOLBERG, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 581 202 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición para el tratamiento de superficies metálicas, método para el tratamiento de superficies metálicas, y material metálico

### Campo técnico

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

### Antecedentes de la técnica

- 10 Cuando se quiere revestir un artículo a procesar, éste se somete comúnmente a un tratamiento de superficie desde el punto de vista de asegurar la resistencia a la corrosión y la adhesividad de una película de revestimiento. En particular, cuando se quiere revestir un metal (material metálico, estructura metálica), la superficie metálica se somete a un tratamiento de conversión química (tratamiento de superficie) para formar químicamente una película de revestimiento por conversión química.

- 15 Un ejemplo de tratamiento de conversión química es un tratamiento por conversión de cromato con una composición que contiene cromato; sin embargo, se han observado efectos adversos procedentes del cromo. En años recientes, se ha usado ampliamente un agente de tratamiento de fosfato de cinc (tratamiento de fosfato de cinc) como un agente de tratamiento libre de cromo (agente de tratamiento de superficie, agente de tratamiento de conversión química) (véase, por ejemplo, el documento de patente 1).

- 20 Sin embargo, el agente de tratamiento de fosfato de cinc es altamente reactivo debido al alto contenido en iones metálicos y ácidos que contiene, de ahí que este agente de tratamiento produzca un impacto no favorable, tanto en el coste como en la trabajabilidad durante el tratamiento de drenaje. Además, el tratamiento de superficies metálicas con el agente de tratamiento de fosfato de cinc implica la generación y sedimentación de sales no solubles en agua. Estos precipitados son referidos generalmente como lodo, y la retirada y desecho de este lodo genera un coste adicional no deseado. Asimismo, el uso de iones fosfato no es preferible porque éstos pueden afectar al medioambiente a través de la eutrofización, y el tratamiento del efluente de ion fosfato requiere un considerable esfuerzo. Adicionalmente, el tratamiento de superficies metálicas con el agente de tratamiento de fosfato de cinc requiere un ajuste de superficie, que puede prolongar el procedimiento total de tratamiento.

- 25 Aparte del agente de tratamiento de fosfato de cinc y el agente de tratamiento de conversión de cromato, es conocido un agente de tratamiento de conversión química que contiene un compuesto de circonio (véase, por ejemplo, el documento de patente 2). El agente de tratamiento de conversión química, que incluye un compuesto de circonio, contiene menos iones metálicos y ácidos, y de ahí que no sea tan reactivo. Esto ofrece una ventaja económica favorable y se mejora la trabajabilidad durante el tratamiento de drenaje. Este agente de tratamiento de conversión química también es superior al agente de tratamiento de fosfato de cinc descrito antes con respecto a la inhibición de la generación de lodo.

30 El documento de patente 1: solicitud de patente japonesa publicada sin examinar nº H10-204649.

El documento de patente 2: solicitud de patente japonesa publicada sin examinar nº H7-310189.

- 40 Además, el documento WO 99/46422 A1, describe composiciones de revestimiento acuosas que comprenden Ti/Zr/Hf, ciertos aniones, Y/La/elementos de tierra raras y opcionalmente fluoruro y tiene un pH inferior a 7,0, que debería ser especialmente útil para relativamente la mayoría de las aleaciones de Al que contienen Cu.

El documento JP 2003-253463 A, se refiere a ciertas resinas solubles en agua, para tratar disoluciones especialmente para acero chapado en cinc y a métodos de tratamiento con temperaturas de secado en el intervalo de 50 a 200°C.

### Descripción de la invención

- 45 Problemas a resolver por la invención

- 50 Sin embargo, un agente de tratamiento de conversión química que contiene circonio contiene usualmente compuestos de flúor altamente tóxicos tal como ácido fluorhídrico, que se deben de manipular con mucho cuidado. Además, el líquido residual después de llevar a cabo un tratamiento de conversión química usando una composición de tratamiento de superficies metálicas que incluye un compuesto de flúor, también incluye invariablemente iones flúor (iones fluoruro) o iones de complejo de fluoruro, que son igualmente dañinos como los compuestos de flúor. En consecuencia, dada la actual preocupación sobre la preservación del medio ambiente, es deseable desarrollar una composición de tratamiento de superficies metálicas que, en la medida de lo posible, no incluya compuestos de flúor que tienen una alta carga medioambiental.

Además, debido a que el agente de tratamiento de conversión química basado en circonio de la técnica anterior usa fluoruro de circonio como compuesto de circonio, la superficie de una película de revestimiento de conversión química tendrán enlaces Zr—F enlaces, que no se puede decir que tengan buena adhesividad a una película de revestimiento. Debido a esto, con el fin de mejorar la adhesividad a la película de revestimiento, en la actualidad se

5

La presente invención toma en cuenta los anteriores problemas, y su objetivo es proporcionar una composición de tratamiento de superficies metálicas que pueda proporcionar las mismas propiedades de cubrimiento de metal base, adhesividad de la película de revestimiento, y resistencia a la corrosión, como en la técnica anterior, una composición de tratamiento de superficies metálicas que no imparta una carga sobre el medioambiente y que sea fácil de manipular, un método de tratamiento de superficies metálicas llevado a cabo sobre la superficie de un material metálico usando esta composición de tratamiento de superficies metálicas, y un material metálico tratado mediante este método de tratamiento de superficies metálicas .

10

#### Medios para resolver los problemas

Los autores de la presente invención han llevado a cabo una investigación diligente para resolver los problemas descritos antes. El problema se resuelve con un método de tratamiento de superficies metálicas en el que se trata una superficie de un material metálico, que comprende una etapa de contacto de una disolución de tratamiento en la que se pone en contacto una disolución de tratamiento de superficies metálicas que contiene la composición de tratamiento de superficies metálicas con dicho material metálico; una etapa de lavado con agua en la que se lava el material metálico con agua después de dicha etapa de contacto de disolución de tratamiento; y una etapa de contacto de la disolución que contiene polímero, en la que se pone en contacto el material metálico después de la etapa de lavado con agua, con una disolución que contiene polímero que contiene al menos uno de un compuesto polimérico soluble en agua y un compuesto polimérico dispersable en agua, en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas usada para el tratamiento de superficie de un metal contiene un compuesto de poliamina que tiene un peso molecular medio en número de 150 a 500.000, en donde dicho compuesto de poliamina contiene de 0,1 mmoles a 24 mmoles de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino primario y/o secundario por 1 gramo en contenido en sólidos, y en donde dicho compuesto de poliamina es un producto producido por una reacción de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto que contiene grupo amino primario y/o secundario y un compuesto reductor de la actividad de amina A que tiene un grupo funcional A, el cual tiene una reactividad con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho grupo amino primario y/o secundario y se selecciona de grupos glicídilo, grupos isocianato, grupos aldehído, y grupos anhídridos de ácido y/o en donde dicho compuesto de poliamina es un producto producido por la interacción de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto que contiene grupo amino primario y/o secundario y un compuesto reductor de la actividad de la amina B que contiene al menos un grupo funcional B, que interactúa con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho grupo amino primario y/o secundario, que reduce la actividad de la amina y se selecciona del grupo que consiste en grupo carboxilo, grupo sulfónico, grupo fosfato, grupo silanol, y grupo fósforo, en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas además contiene a) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de circonio y un compuesto de titanio que no incluyen sustancialmente flúor y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido inorgánico y una sal del mismo y que tiene un pH de 1,5 a 6,5, en donde el compuesto de circonio y el compuesto de titanio, son al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, acetato y carbonato, y en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas no incluye sustancialmente flúor y en donde su valor medido de la concentración del elemento flúor usando un cromatógrafo de iones SERIE 2000i es inferior a 10 ppm.

15

20

25

30

35

40

Como resultado, se descubrió que en una composición de tratamiento de superficies metálicas que contiene un compuesto de circonio y/o un compuesto de titanio que no incluye sustancialmente flúor, y un ácido inorgánico y/o una sal del mismo, controlando el pH de 1,5 a 6,5, el anterior problema se puede resolver, y por lo tanto se logra completar la presente invención. Más específicamente, la presente invención proporciona lo siguiente.

45

El primer aspecto de la presente invención, es una composición de tratamiento de superficies metálicas usada para el tratamiento de la superficie de un metal, que contiene un compuesto de circonio y/o un compuesto de titanio que no incluye sustancialmente flúor, y un ácido inorgánico y/o una sal del mismo, y que tiene un pH de 1,5 a 6,5.

50

El segundo aspecto de la presente invención, es el método de tratamiento de superficies metálicas según el primer aspecto, que además contiene un isocianato bloqueado que tiene un peso molecular medio en número de 150 a 500.000, y además tiene por lo menos dos grupos isocianato bloqueados por molécula.

El tercer aspecto de la presente invención, es el método de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera entre el primer o segundo aspectos, que además contiene un organosilano que es un policondensado de un organosilano, que tiene un peso molecular medio en número de 150 a 500.000 y tiene al menos 2 grupos amino por molécula; y/o un organosilano que tiene al menos 1 grupo amino por molécula.

55

El cuarto aspecto de la presente invención, es el método de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera del primer al tercer aspecto, en donde un contenido de dicho compuesto de circonio y/o compuesto de titanio en dicha composición de tratamiento de superficies metálicas es de 10 ppm a 10.000 ppm, con respecto al elemento

metálico.

5 El quinto aspecto de la presente invención, es el método de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera del primer al cuarto aspecto de la presente invención, que además incluye un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en magnesio, cinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, cerio, estroncio, elementos de tierras raras, y plata.

El sexto aspecto de la presente invención, es la composición de tratamiento de superficies metálicas según uno cualquiera del primer al quinto aspecto de la presente invención, que además incluye al menos un tipo seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, y tensioactivos anfólicos.

10 El séptimo aspecto de la presente invención, es el método de tratamiento de superficies metálicas según uno cualquiera del primer al sexto aspecto, en donde el material metálico se somete simultáneamente a un procedimiento desengrasante durante la etapa de contacto de la disolución de tratamiento.

15 El octavo aspecto de la presente invención, es el método de tratamiento de superficies metálicas según uno cualquiera del primer al séptimo aspecto, en donde el material metálico es electrolizado como un cátodo en la etapa de contacto de la disolución de tratamiento.

El noveno aspecto de la presente invención, es el método de tratamiento de superficies metálicas según uno cualquiera del primer al octavo aspecto, que además comprende una etapa de contacto con ácido en la que se pone en contacto el material metálico después de la etapa de lavado con agua, con una disolución acuosa ácida que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio, y circonio

20 El décimo aspecto de la presente invención, es un material metálico tratado con el método de tratamiento de superficies metálicas según uno cualquiera del primer al noveno aspecto de la presente invención.

25 El undécimo aspecto de la presente invención, es un material metálico según el décimo aspecto que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de superficie sobre una superficie de material basado en hierro, en donde dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie contiene al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según el análisis XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie de 0,05 a 500.

30 El doceavo aspecto de la presente invención, es un material metálico según el décimo aspecto que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de superficie sobre una superficie de material basado en cinc, en donde dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie contiene al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según el análisis XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie de 0,05 a 500.

35 El treceavo aspecto de la presente invención, es un material metálico según el décimo aspecto, que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de superficie sobre una superficie de material basado en aluminio, en donde dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie contiene al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según el análisis XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie de 0,05 a 500.

40 El catorceavo aspecto de la presente invención, es un material metálico según el décimo aspecto que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de superficie sobre una superficie de material basado en magnesio, en donde dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie contiene al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según el análisis XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie de 0,05 a 500.

#### **Efectos de la invención**

45 Según la presente invención, en una composición de tratamiento de superficies metálicas que contiene un compuesto de circonio y/o compuesto de titanio que no incluye sustancialmente flúor, y un ácido inorgánico y/o sal del mismo, controlando el pH de la composición de tratamiento de superficies metálicas de 1,5 a 6,5, es posible proporcionar una composición de tratamiento de superficies metálicas que puede formar una película de revestimiento de conversión química que tiene las mismas propiedades de cubrimiento del metal base, adhesividad de la película de revestimiento, y resistencia a la corrosión como la de la técnica anterior, además de ser fácil de manipular sin impartir una carga sobre el medioambiente, un método de tratamiento de superficies metálicas que  
50 lleva a cabo el tratamiento de superficie del material metálico usando esta composición de tratamiento de superficies metálicas, y un material metálico tratado mediante este método de tratamiento de superficies metálicas.

#### **Modo preferido de llevar a cabo la invención**

A continuación, se explica con detalle la composición de tratamiento de superficies metálicas, el método de tratamiento de superficies metálicas, y el material metálico de la presente realización.

Composición de tratamiento de superficies metálicas

Una composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización se usa para el tratamiento de superficies metálicas, e incluye un compuesto de circonio y/o un compuesto de titanio, y un ácido inorgánico y/o una sal del mismo.

- 5 Además, la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización se diluye con agua, y se ajusta para formar una composición de tratamiento de superficies metálicas, la cual se usa para el tratamiento de superficies metálicas.

Componente de compuesto de circonio y/o compuesto de titanio

- 10 El circonio y/o el titanio derivado del componente de compuesto de circonio y/o compuesto de titanio presente en la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, es un componente para formar una película de revestimiento de conversión química. La formación de una película de revestimiento de conversión química que incluye circonio y/o titanio sobre un material metálico permite la mejora de la resistencia a la corrosión y de la resistencia a la abrasión del material metálico.

- 15 Hasta ahora, se han usado las composiciones de tratamiento de superficies metálicas que contienen flúor tales como  $K_2ZrF_6$ ,  $(NH_4)_2ZrF_6$  y similares, pero el compuesto de circonio y/o compuesto de titanio de la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, es uno que no incluye sustancialmente flúor. La expresión "que no incluye sustancialmente flúor" se refiere al caso en el que el valor medido de la concentración del elemento flúor usando un cromatógrafo de iones SERIE 2000i (fabricado por Dionex Corporation) es de 10 ppm o inferior.

- 20 Cuando un material metálico se somete a un tratamiento de superficie con la composición para el tratamiento de superficies metálicas que incluye un compuesto de circonio y/o compuesto de titanio según la presente realización, el metal que constituye el material metálico produce una disolución del metal. Cuando tiene lugar una reacción de disolución de un metal, debido a un aumento del pH en la interfase, se generan hidróxidos u óxidos de circonio y/o titanio, y se piensa que se depositan sobre la superficie de un material metálico. Luego, la adhesividad de la película de revestimiento de conversión química y la película de revestimiento formada sobre la superficie de esta película de revestimiento de conversión química se transforma en buena, debido a la presencia de enlaces Zr—O y/o enlaces Ti—O derivados de estos hidróxidos y/u óxidos of circonio y/o titanio.

- 25 Además, el compuesto de circonio y/o compuesto de titanio de la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, a diferencia de la técnica anterior, es uno que no incluye sustancialmente flúor. En consecuencia, sobre la superficie de la película de revestimiento de conversión química formada por la composición de tratamiento de superficies metálicas, no hay enlaces Zr—F y/o Ti—F que inhiban la adhesividad a la película de revestimiento sobre la superficie de la película de revestimiento de conversión química, y por lo tanto es posible mantener una buena adhesividad de la película de revestimiento de conversión química y de la película de revestimiento formada sobre su superficie.

- 30 El compuesto de circonio se selecciona del grupo que consiste en un nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, cloruro, bromuro, óxido, hidróxido, peróxido, y carbonato de circonio, y similares. Es preferible que este compuesto de circonio sea un compuesto que genere un ácido, de tal modo que el pH en el tratamiento de superficies metálicas sea de 1,5 a 6,5 como se mencionó antes, pero incluso en el caso de que no generase ácido, se puede añadir un ácido como se describe más adelante.

- 35 De la misma manera, el compuesto de titanio se selecciona del grupo que consiste en un nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, cloruro, bromuro, óxido, hidróxido, peróxido, y carbonato de titanio, y similares. Contenido de circonio y/o de titanio.

- 40 El contenido de circonio y/o de titanio en la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, está preferiblemente el intervalo de 10 ppm a 10.000 ppm con respecto al elemento metálico. Si el contenido es inferior a 10 ppm, no se puede proporcionar una cantidad suficiente de revestimiento sobre un material metálico, y si es superior a 10.000 ppm, no se espera ninguna mejora adicional y la eficacia de coste disminuye. Este contenido es más preferiblemente de 50 ppm a 1.000 ppm con respecto al elemento metálico.

Ácido inorgánico y/o sal del mismo

- 45 El ácido inorgánico y/o sal del mismo incluida en la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, se piensa que provoca la reacción de formación de la película de revestimiento como un oxidante. Como el ácido inorgánico, se pueden mencionar ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido persulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido bromico, ácido clórico, peróxido de hidrógeno,  $HMnO_4$ ,  $HVO_3$ ,  $H_2WO_4$  y  $H_2MoO_4$  y similares. Además, en la composición de tratamiento de superficies metálicas, es posible incluir como oxidante compuestos que contienen grupo ácido carboxílico, compuestos que contienen grupo ácido sulfónico, y/o sales del mismo.

pH de la composición de tratamiento de superficies metálicas

5 El pH de la composición de tratamiento de superficies metálicas de la presente realización es de 1,5 a 6,5. Si el pH es inferior a 1,5, el decapado es excesivo, y puede ser imposible obtener suficiente formación de película de revestimiento, la película de revestimiento puede no ser uniforme, lo que puede tener un efecto adverso sobre la apariencia externa del revestimiento. Por otra parte, si excede 6,5, el decapado será insuficiente y no se puede obtener una buena película de revestimiento. El pH es preferiblemente de 2 a 5, y está más preferiblemente en un intervalo de 2,5 to 4,5.

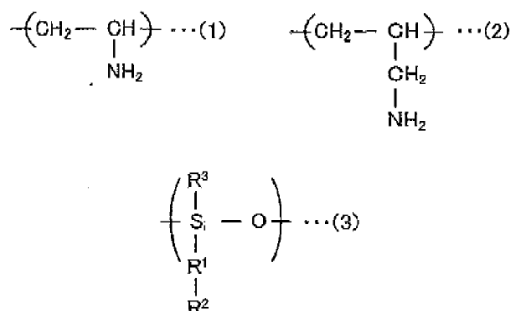
10 Además, el pH de la composición de tratamiento de superficies metálicas se puede ajustar con compuestos ácidos tales como ácido nítrico, ácido sulfúrico, y similares, y compuestos básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, amoníaco, y similares.

Compuesto de poliamina, isocianato bloqueado, organosiloxano, y organosilano

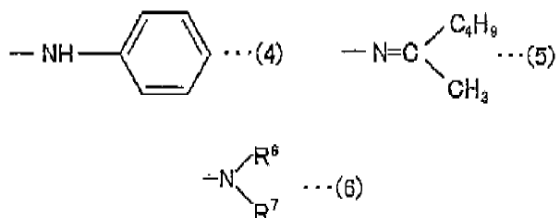
15 La composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, contiene al menos un compuesto de poliamina, y opcionalmente un isocianato bloqueado que tiene al menos 2 grupos de isocianato bloqueado por molécula, un organosiloxano que tiene al menos 2 grupos amino por molécula, y un organosilano que tiene al menos un grupo amino por molécula. Estos contenidos actúan, tanto sobre la superficie del material metálico como sobre la película de revestimiento formada después del tratamiento de superficie, y puede mejorar la adhesividad de ambas.

Compuesto de poliamina

20 El compuesto de poliamina incluido en la composición de tratamiento de superficies metálicas de la presente realización, es un compuesto polimérico que tiene una pluralidad de grupos amino por molécula. Como un ejemplo del compuesto de poliamina, se puede mencionar el compuesto de poliamina con la siguiente estructura. A saber, este compuesto de poliamina es un compuesto que tiene una clase de unidades constituyentes mostradas en las siguientes fórmulas (1), (2), y (3) en al menos una parte de las mismas.



25 (En la Fórmula (3), R<sup>1</sup> es un grupo alquileo con un número de átomos de carbono de 1 to 6, R<sup>2</sup> es un grupo sustituyente mostrado por las siguientes fórmulas (4) o (6), R<sup>3</sup> es —OH, —OR<sup>4</sup>, o —R<sup>5</sup> (R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son grupos alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 6).)



30 (En la Fórmula (6), R<sup>6</sup> es un átomo de hidrógeno, grupo amino alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 6, o un grupo alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 6, R<sup>7</sup> es un átomo de hidrógeno, o un grupo amino alquilo con un número de átomos de carbono de 1 a 6.)

35 Es particularmente preferible que el compuesto de poliamina sea una resina de polivinilamina que consista únicamente en unidades constituyentes mostradas en la anterior Fórmula (1), una resina de polialilamina resina que consiste únicamente en unidades constituyentes mostradas en la anterior Fórmula (2), y un organosiloxano que consiste únicamente en unidades constituyentes mostradas en la anterior Fórmula (3). Como un ejemplo de organosiloxano, se pueden mencionar N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-trietoxisilil-il-N-(1,3-dimetil-butílid)propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, y

similares. La anterior resina de polivinilamina, resina polialilamina, y organosiloxano son particularmente preferibles desde el punto de vista de que tienen un excelente efecto de mejorar la adhesividad.

5 La anterior resina de polivinilamina no se limita particularmente, y por ejemplo es posible usar resinas de polivinilamina comercialmente disponibles tales como PVAM-0595B (fabricadas por Mitsubishi Chemical Corporation) y similares. La anterior resina de polialilamina no se limita particularmente, y por ejemplo es posible usar resinas de polialilamina comercialmente disponibles tales como PAA-01, PAA-10C, PAA-H-10C, PAA-D-41HCl (todas fabricadas por NittoBoseki Co., Ltd.). El anterior poliaminosiloxano no se limita particularmente, y es posible usar polisiloxanos comercialmente disponibles. Además, es posible usar en combinación dos o más de la resina de polivinilamina, resina de polialilamina, y polisiloxano.

10 **Peso molecular del compuesto de poliamina**

El compuesto de poliamina tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de 150 a 500.000. Si es inferior a 150, no es posible obtener una película de revestimiento de conversión química que tenga suficiente adhesividad de la película de revestimiento, lo cual no es preferible. Si es superior a 500.000, existe la preocupación de que se inhiba esa formación de la película de revestimiento. El anterior límite inferior es más preferiblemente 5.000, y el anterior límite superior es más preferiblemente 70.000.

15 **Contenido en grupo amino del compuesto de poliamina**

Es preferible que el compuesto de poliamina según la presente realización tenga de 0,1 moles a 24 mmoles de grupos amino primario y/o secundario por 1 g del contenido en sólido. Si es inferior a 0,1 mmoles, no se obtiene la adhesividad a la película de revestimiento formada posteriormente, y si es superior a 24 mmoles, los grupos amino en exceso producirán efectos adversos, y como resultado se generarán ampollas, y se degradarán las propiedades de cubrimiento del metal base, junto con la adhesividad y la resistencia a la corrosión. El anterior compuesto de poliamina contiene preferiblemente de 0,1 mmoles a 17 mmoles de grupos amino primario y/o secundario por 1 g de contenido en sólido, y lo más preferiblemente contiene de 1 mmoles a 3 mmoles de grupos amino primario y/o secundario por 1 g de contenido en sólido.

25 **Producto A y/o Producto B**

El compuesto de poliamina es preferiblemente un producto (referido como producto A) producido por la reacción de un compuesto que contiene grupo amino primario y/o secundario y un compuesto reductor de la actividad de la amina A que tiene un grupo funcional A que tiene reactividad con el grupo amino primario y/o secundario. Además, el compuesto de poliamina también puede ser un producto (referido como producto B) producido por interacción de un compuesto que contiene grupo amino primario y/o secundario, y un compuesto reductor de la actividad de la amina B que incluye al menos un grupo funcional B que interactúa con dicho grupo amino primario y/o secundario y que reduce la actividad de la amina. Además, el compuesto de poliamina puede ser el producto A y/o producto B.

30 **Grupo funcional A**

El grupo funcional A que tiene reactividad con el grupo amino primario y/o secundario se selecciona de grupos isocianato, grupos aldehído, y grupos anhídrido de ácido, y similares.

35 **Grupo funcional B**

El anterior grupo funcional B se selecciona de grupo carboxilo, grupo sulfónico, grupo fosfato, grupo silanol, y grupo fósforo.

40 Como ejemplos de un compuesto que tiene al menos uno del anterior grupo funcional A y del anterior grupo funcional B, se pueden mencionar 3-isocianatopropil-trietoxisilano, sílice coloidal, resina epoxi, anhídrido acético, ácido polifosfórico y similares, aunque no se limita a estos ejemplos. Además, es posible usar KBE9007 (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), y XS1003 (fabricado por Chisso Corporation) comercialmente disponibles y similares.

**Relación de reacción**

45 El anterior producto A se produce preferiblemente por la reacción de 1 mmol a 60 mmoles de grupo funcional A con respecto a 100 mmoles de los grupos amino primario y/o secundario. Si es inferior a 1 mmol, los grupos amino en exceso producirán un efecto adverso, y como resultado se generarán ampollas, y se degradarán las propiedades de cubrimiento del metal base, junto con la adhesividad y la resistencia a la corrosión. Si excede los 60 mmoles, no se puede obtener la adhesividad a la película de revestimiento formada posteriormente. El anterior producto A se produce más preferiblemente por la reacción de 1 mmol a 30 mmoles de grupo funcional A con respecto a 100 mmoles de grupos amino primario y/o secundario.

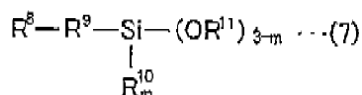
50 **Relación de interacción**

Además, el anterior producto B se produce preferiblemente por la interacción de 1 mmol a 60 mmoles de grupo

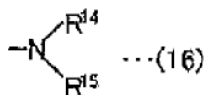
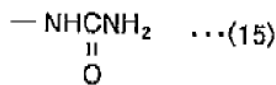
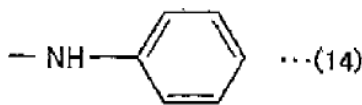
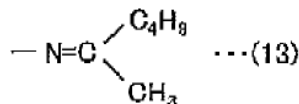
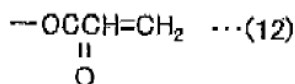
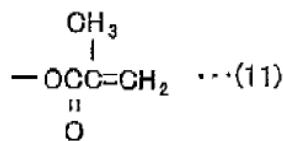
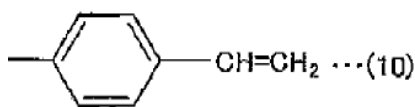
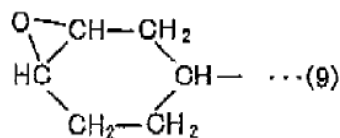
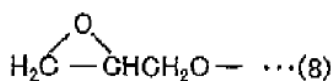
funcional B con respecto a 100 mmoles del grupo amino primario y/o secundario. Si es inferior a 1 mmol, los grupos amino en exceso producirán un efecto adverso, y como resultado se generarán ampollas, y se degradarán las propiedades de cubrimiento del metal base, junto con la adhesividad y la resistencia a la corrosión. Si es superior a 60 mmoles, no es posible obtener la adhesividad a la película de revestimiento formada posteriormente. El anterior producto B se produce más preferiblemente por la interacción de 1 mmol a 30 mmoles del grupo funcional B con respecto a 100 mmoles del grupo amino primario y/o secundario.

Organosiloxano

El organosiloxano que se puede incluir en la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización es un policondensado de organosilano y tiene al menos dos grupos amino por molécula. Ejemplos del organosilano incluyen los representados por la siguiente fórmula (7):



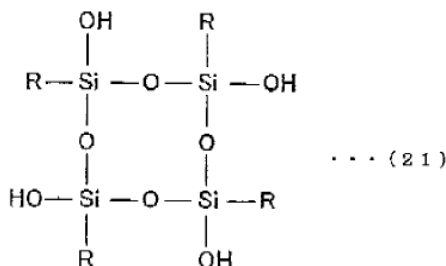
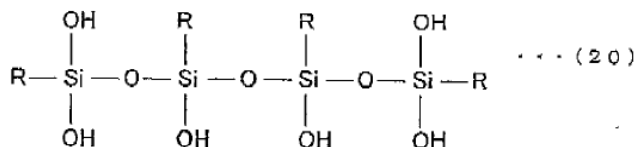
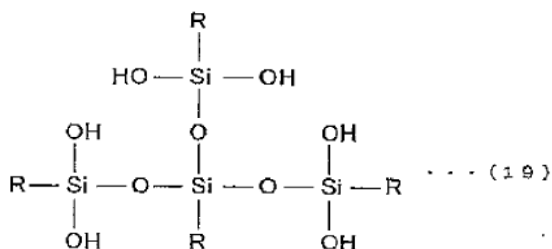
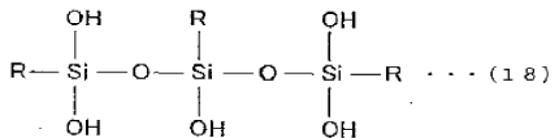
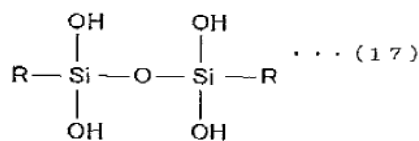
(En la fórmula, m es 0, 1, o 2; R<sup>8</sup> es —Cl, —SH, S<sub>4</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, —N=C=O, o un grupo sustituyente representado por las siguientes fórmulas (8) a (16), R<sup>9</sup> representa un grupo alquileo con un número de átomos de carbono de uno a seis; R<sup>10</sup> representa —OH, —OR<sup>12</sup>, o —R<sup>13</sup> (R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> cada uno representa un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de uno a seis); y R<sup>11</sup> representa un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de uno a tres.)



(En la fórmula, R<sup>14</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo aminoalquilo que tiene un número de átomos de carbono de uno a seis, o un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de uno a seis, y R<sup>15</sup> representa un átomo de hidrógeno o un grupo aminoalquilo que tiene un número de átomos de carbono de uno a seis).

El organosilano de la anterior fórmula (7) es preferiblemente N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano donde m=0, R<sup>8</sup> es —NHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>2</sub>, R<sup>9</sup> es un grupo propileno, y R<sup>11</sup> es un grupo metilo, o un 3-aminopropiltriethoxisilano donde m=0, R<sup>8</sup> es —NH<sub>2</sub>, R<sup>9</sup> es un grupo propileno, y R<sup>11</sup> es un grupo metilo. Como un ejemplo de un organosiloxano que tiene al menos 2 grupos amino por molécula y que es un policondensado de estos organosilanos, se pueden mencionar las siguientes fórmulas de (17) a (21).





(En la fórmula, R representa  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ , o  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ .)

5 El organosiloxano que se puede incluir en la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, actúa tanto sobre la superficie del material metálico como sobre la película de revestimiento formada después del tratamiento de superficies metálicas, para mejorar la adhesividad entre ellas. Se supone que el efecto se produce como sigue: el grupo alcoxí en el organosiloxano es hidrolizado para generar un silanol que actúa sobre la superficie del material metálico a través de enlaces de hidrógeno; y los grupos amino de organosiloxano actúan sobre la película de revestimiento a través de enlaces químicos o enlaces de hidrógeno, que mejoran la adhesividad entre la película de revestimiento y el material metálico. Más específicamente, el organosiloxano presente en la película de revestimiento de conversión química actúa, tanto sobre el material metálico como sobre la película de revestimiento para mejorar la adhesividad entre ellas.

15 Además, con el fin de mejorar la adhesividad, el organosiloxano es preferiblemente un monocondensado del organosilano mostrado en la anterior Fórmula (7), o un cocondensado del organosilano mostrado en la anterior Fórmula (7). Con el fin de mejorar aún más la adhesividad, el organosilano mostrado en la anterior Fórmula (7) es preferiblemente un cocondensado. En el caso de que el organosiloxano sea un monocondensado del organosilano mostrado en la anterior Fórmula (7), luego a partir de los organosilanos mostrados en la anterior Fórmula (7), se produce un organosiloxano de organosilanos monocondensados que tiene grupos amino. Además, en el caso de que el organosiloxano sea un cocondensado del organosilano mostrado en la anterior Fórmula (7), luego este se prepara de tal modo que se condensan un organosilano que no tiene grupos amino y un organosilano que tiene grupos amino, y éste incluye al menos dos grupos amino por molécula. Los policondensados tales como los antes mencionados se equilibran para que tengan al menos dos grupos amino por molécula. Los al menos dos grupos amino del organosiloxano tienen las características de mejorar la adhesividad a la película de revestimiento, y, debido a la basicidad de los grupos amino, se facilita la coprecipitación del organosiloxano para depositar en la película de revestimiento durante la formación de una película de revestimiento de conversión química de circonio o titanio. En consecuencia, la deposición de la película y la adhesividad se pueden mejorar con la composición de tratamiento de superficies metálicas que incluye un organosiloxano que es un monocondensado del organosilano representado por la anterior fórmula general (7), o cocondensado del organosilano representado por la anterior

fórmula general (7).

El organosiloxano usado en la presente realización es un policondensado del organosilano representado por la anterior fórmula general (7) y tiene en una molécula del mismo al menos dos grupos amino. Por lo tanto, una vez polimerizado, se considera que no se hidroliza fácilmente a monómeros por dilución. El motivo por el que el organosiloxano es estable en una disolución acuosa es que la energía de unión de Si—O—Si en el organosiloxano es significativamente mayor que la energía de unión de Si—O—C. Además, el motivo por el que el organosiloxano que tiene grupos amino es estable en una disolución acuosa es que el silanol es neutralizado por grupos amino, y electrones desapareados sobre átomos de nitrógeno se coordinan sobre átomos de silicio para aliviar la polarización en el silanol. En consecuencia, el organosiloxano es relativamente estable incluso si se mezcla en la composición de tratamiento de superficies metálicas, y de ahí, que se incorpore eficazmente en una película de revestimiento de conversión química para contribuir a mejorar la adhesividad de la película de revestimiento de conversión química.

Como organosiloxanos específicos, están aquellos que son cocondensados de organosilano y que tienen al menos 2 grupos amino por molécula, tales como viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, p-estiriltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxidipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetil-butiliden)propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidrocloreuro de N-(vinilbencil)-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo), 3-isocianato propiltriethoxisilano, y similares. Como el organosilano que es la materia prima del organosiloxano, se pueden usar agentes acoplantes de silano que contienen grupo amino comercialmente disponibles, tales como KBM-403, KBM-602, KBM-603, KBE-603, KBM-903, KBE-903, KBE-9103, y KBM-573 (todos fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), y XS1003 (fabricado por Chisso Corporation) y similares.

Debido a que existe una tendencia a que los hidróxidos u óxidos de circonio o titanio se incorporen más fácilmente conforme el peso molecular medio en número del anterior organosiloxano aumenta, este está preferiblemente en el intervalo de 150 a 500.000. Si es inferior a 150, no es posible obtener una película de revestimiento de conversión química que tenga suficiente adhesividad de la película de revestimiento, lo cual no es preferible. Si es superior a 500.000, existe la preocupación de que se inhiba la formación de la película de revestimiento. El anterior límite inferior es más preferiblemente de 5.000, y el anterior límite superior es más preferiblemente de 70.000.

#### Organosilano

La composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, además puede contener un organosilano que tiene al menos un grupo amino por molécula. De la misma manera que en el anterior organosiloxano, el organosilano que tiene al menos un grupo amino por molécula, porque tiene grupos amino, se considera que mejora la adhesividad cuando se incorpora en la película de revestimiento de conversión química. Específicamente, como un organosilano que tiene al menos un grupo amino por molécula, se pueden mencionar N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetil-butiliden)propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidrocloreuros de N-(vinilbencil)-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, y similares.

#### Isocianato bloqueado

El isocianato bloqueado que se puede incluir en la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, es un policondensado de un compuesto (monómero) que tiene al menos un grupo bloqueado con isocianato por molécula. En el grupo isocianato bloqueado, con calor, el grupo de bloqueo se disocia y genera grupos isocianato. Se puede obtener un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato bloqueado por molécula, mediante la adición de un grupo de bloqueo a un compuesto que tiene al menos un grupo isocianato por molécula. El compuesto que tiene al menos un grupo isocianato por molécula no se limita particularmente, y por ejemplo, se pueden mencionar diisocianatos alifáticos tales como hexametildiisocianato (que incluye trímero), tetrametildiisocianato, y trimetilhexametildiisocianato; poliisocianatos alicíclicos tales como isoforondiisocianato, 4,4'-metilénbis(ciclohexilisocianato) y similares, y diisocianatos aromáticos tales como 4,4'-difenilmetanodiisocianato, toliendiisocianato y xililendiisocianato y similares.

#### Peso molecular del isocianato bloqueado

El isocianato bloqueado tiene un peso molecular medio en número en el intervalo de 150 a 500.000. Si es inferior a 150, no es posible obtener una película de revestimiento de conversión química que tenga suficiente adhesividad de la película de revestimiento, lo cual no es preferible. Si es superior a 500.000, existe la preocupación de que se inhiba la formación de esa película de revestimiento. El anterior límite inferior es más preferiblemente de 5.000, y el anterior límite superior es más preferiblemente de 70.000.

Tensioactivo

- 5 La composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización además puede incluir al menos una clase de tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, y tensioactivos anfóteros. Los tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, y tensioactivos anfóteros pueden ser conocidos. En el caso donde la composición de tratamiento de superficies metálicas usada en la presente realización incluye los anteriores tensioactivos, se forma una película favorable sin necesidad de desgrasar y limpiar el material metálico con antelación.

Elemento metálico

- 10 La composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, puede incluir un elemento metálico que sea capaz de impartir adhesividad y resistencia a la corrosión a la película de revestimiento. Ejemplos de elementos metálicos que pueden estar presentes en la composición de tratamiento de superficies metálicas como un agente de tratamiento de conversión química incluyen magnesio, cinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, cerio, estroncio, elementos de tierras raras, y plata.

Método de tratamiento de superficies metálicas

- 15 El método de tratamiento de superficies metálicas que lleva a cabo el tratamiento de superficie de un metal según la presente realización no se limita particularmente, y se puede llevar a cabo poniendo en contacto una disolución de tratamiento de superficies metálicas que contiene la composición de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización con a material metálico. Más específicamente, el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización incluye una etapa de contacto de disolución de tratamiento en la que se pone en contacto una disolución de tratamiento de superficies metálicas que contiene la composición de tratamiento de superficies metálicas con un material metálico. Ejemplos del anterior método de tratamiento de superficies metálicas incluyen un método de inmersión, método de rociado, método de revestimiento por rodillo, y revestimiento por flujo.
- 20

Condiciones del tratamiento de superficies

- 25 La temperatura de tratamiento en el tratamiento de superficies está preferiblemente en el intervalo de 20°C a 70°C. Si la temperatura es inferior a 20°C, puede no lograrse suficiente formación de película, y pueden producirse inconveniencias, tales como la necesidad de controlar la temperatura durante la estación de verano y si es superior a 70°C, no se produce ningún efecto en particular, y es económicamente desventajoso. La temperatura de tratamiento está más preferiblemente en el intervalo de 30°C a 50°C
- 30 El tiempo de tratamiento para el tratamiento de superficie está preferiblemente en el intervalo de 5 segundos a 1.100 segundos. Si es inferior a 5 segundos, no se puede obtener una cantidad suficiente de película de revestimiento, lo que es indeseable y no tiene sentido un período de tiempo superior a 1.100 segundos, porque no se produce ningún efecto al aumentar aún más la cantidad de película de revestimiento. Este tiempo de tratamiento está más preferiblemente en el intervalo de 30 segundos a 120 segundos.
- 35 El método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, en contraste con el método convencional de tratamiento de conversión química con un agente de tratamiento de conversión química de fosfato de cinc, no requiere un tratamiento de ajuste de superficie con antelación. Esto permite el tratamiento de conversión química de un material metálico con menos procedimientos.

- 40 Además, en el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, un material metálico puede ser electrolizado como un cátodo. En este caso, se reduce hidrógeno en la interfase del material metálico como un cátodo para aumentar el pH. Al aumentar el pH, la estabilidad del compuesto que contiene el elemento circonio y/o titanio disminuye en la interfase del cátodo, por lo que una película de tratamiento de superficie se deposita como un óxido o hidróxido que contiene agua.

Material metálico

- 45 El material metálico para usar en el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización no se limita particularmente, y ejemplos del mismo incluyen una lámina de acero y una placa de aluminio. La lámina de acero no se limita particularmente e incluye acero enrollado en frío, acero enrollado en caliente, acero ligero, o acero hiperresistente, y también incluyen materiales base basados en hierro (materiales metálicos basados en hierro), materiales base basados en aluminio (materiales metálicos basados en aluminio), materiales base basados en cinc (materiales metálicos basados en cinc), y materiales base basados en magnesio (materiales metálicos basados en magnesio). Materiales base basados en hierro se refiere a materiales base (materiales metálicos) que incluyen hierro y/o aleación de hierro, materiales base basados en aluminio se refiere a materiales base (materiales metálicos) que incluyen aluminio y/o aleación de aluminio, y materiales base basados en cinc se refiere a materiales base (materiales metálicos) que incluyen cinc y/o aleación de cinc. Materiales base basados en magnesio se refiere a materiales base (materiales metálicos) que incluyen magnesio y/o aleación de magnesio.
- 50
- 55

5 Cuando se trata la superficie de los anteriores materiales base distintos al material base basado en hierro usando la composición de tratamiento de superficies metálicas que contiene un compuesto de circonio y/o compuesto de titanio, no hay una gran diferencia en la resistencia a la corrosión y de adhesividad a la película de revestimiento de la película de revestimiento formada entre una composición de tratamiento de superficies metálicas que no incluye sustancialmente flúor y una composición de tratamiento de superficies metálicas que no incluye sustancialmente flúor y cualquiera de los dos es favorable. Por otra parte, cuando se trata una superficie de un metal basado en hierro, en el punto de resistencia a la corrosión de la película de revestimiento formada, tanto el caso en el que se incluye sustancialmente flúor como en el caso en el que no se incluye sustancialmente flúor, son buenos y no muestran diferencia entre ellos, pero en el punto de adhesividad a la película de revestimiento, una composición de tratamiento de superficies metálicas que no incluye sustancialmente flúor puede tener una adhesividad mejorada a la película de revestimiento. A saber, en el anterior material base, cuando se lleva a cabo un tratamiento de superficie de un material base basado en hierro, la composición de tratamiento de superficies metálicas que contiene un compuesto de circonio y/o un compuesto de titanio que no incluye sustancialmente flúor de la presente realización, es útil como una composición de tratamiento de superficies metálicas basada en hierro.

15 Asimismo, el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización se puede aplicar simultáneamente a un material metálico que incluye una pluralidad de materiales base de metal, tales como materiales base basados en hierro, materiales base basados en aluminio, y materiales base basados en cinc. Las carrocerías automotrices y los recambios automotrices están formados por diversos materiales metálicos tales como hierro, cinc, aluminio y similares, pero según el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, se puede llevar a cabo un tratamiento de superficie satisfactorio con un único tratamiento incluso para dichas carrocerías automotrices y recambios automotrices.

25 Los materiales base basados en hierro usados como un material metálico según la presente realización no se limita particularmente, y ejemplos de los mismos incluyen acero enrollado en frío y acero enrollado en caliente. Los materiales base basados en aluminio tampoco se limitan particularmente, y ejemplos de los mismos incluyen aleación de aluminio serie 5000, aleación de aluminio serie 6000, y placas de acero revestidas de aluminio tratadas mediante galvanoplastia basada en aluminio, inmersión en caliente, o enchapado por deposición al vapor. Los materiales base basados en cinc tampoco se limitan particularmente, y ejemplos del mismo incluyen aleación de cinc o basada en cinc de placas revestidas de acero tratado por galvanoplastia basada en cinc, inmersión en caliente, o enchapado por deposición al vapor, tales como placa de acero revestida en cinc, placa de acero revestida en cinc-níquel, placa de acero revestida en cinc-hierro, placa de acero revestida en cinc-cromo, placa de acero revestida en cinc-aluminio, placa de acero revestida en cinc-titanio, placa de acero revestida en cinc-magnesio, y placa de acero revestida en cinc-manganeso. Las placas de acero hiperresistente están disponibles en diversas calidades dependiendo de resistencia y procedimiento de fabricación, y ejemplos del mismo incluyen JSC440J, 440P, 440W, 590R, 590T, 590Y, 780T, 780Y, 980Y, y 1180Y.

35 Cantidad de tratamiento de superficie película

40 Con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos basados en hierro tales como láminas de acero enrollado en frío, láminas de acero enrollado en caliente, hierro de colada, materiales sinterizados, y similares, y para formar una película de revestimiento de tratamiento de superficies uniforme, y obtener una adhesividad satisfactoria, si la capa de revestimiento de tratamiento de superficies formada sobre la superficie de materiales metálicos basados en hierro contienen al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de elemento circonio y/o elemento titanio, es preferible, que la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno como se analizó mediante XPS de la capa de revestimiento de tratamiento de superficies sea de 0,05 a 500.

45 Además, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos basados en cinc tales como láminas de cinc o de acero galvanizado, láminas de aleación de acero galvanizado por inmersión en caliente y similares, y para formar una película de revestimiento de conversión química uniforme, y obtener una adhesividad satisfactoria, si la capa de revestimiento de tratamiento de superficies formada sobre una superficie de material metálico basado en cinc contiene al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de elemento circonio y/o elemento titanio, es preferible que la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno como se analiza mediante XPS de la capa de revestimiento de tratamiento de superficie sea de 0,05 a 500.

50 Además, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos basados en aluminio tales como aluminio de colada, láminas de aleación de aluminio y similares, para formar una película de revestimiento de conversión química uniforme, y obtener una adhesividad satisfactoria, si la capa de revestimiento de tratamiento de superficies formada sobre una superficie de material metálico basado en aluminio contiene  $5 \text{ mg/m}^2$  o más de elemento circonio y/o elemento titanio, es preferible que la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno como se analiza mediante XPS de la capa de revestimiento de tratamiento de superficie sea de 0,05 a 500.

60 Además, con el fin de aumentar la resistencia a la corrosión de los materiales metálicos basados en magnesio tales como láminas de aleación de magnesio, magnesio de colada y similares, y para formar una película de revestimiento de conversión química uniforme, y obtener una adhesividad satisfactoria, si la capa de revestimiento de tratamiento de superficies formada sobre una superficie de material metálico basado en magnesio contiene al menos  $5 \text{ mg/m}^2$  de

elemento circonio y/o elemento titanio, es preferible que la relación en masa del elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno como se analiza mediante XPS de la capa de revestimiento de tratamiento de superficie sea de 0,05 a 500.

5 Para cualquier material metálico, no hay un límite superior particular para la cantidad de capa de revestimiento de tratamiento de superficies, pero si la cantidad es excesiva, la capa de revestimiento de tratamiento de superficies tiende a causar craqueo, lo que hace difícil la operación de formar una película uniforme. En consecuencia, la cantidad de película de tratamiento de superficies formada mediante el método de tratamiento de superficies metálicas de la presente realización es preferiblemente de 1 g/m<sup>2</sup> o inferior, más preferiblemente de 800 mg/m<sup>2</sup> o inferior, de circonio y/o de titanio con respecto al elemento metálico.

#### 10 Pretratamiento del material metálico

El material metálico según la presente realización es preferiblemente un material metálico que ha sido limpiado mediante un tratamiento desengrasante. Después del tratamiento desengrasante, el material metálico de la presente realización se somete preferiblemente a un tratamiento de lavado con agua. El tratamiento desengrasante y el tratamiento de lavado con agua se llevan a cabo para retirar aceite y manchas de la superficie del material metálico.

15 En casos habituales, el tratamiento de inmersión se lleva a cabo durante varios minutos a una temperatura de 30°C a 55°C usando un agente desengrasante tal como un detergente libre de fosfato y libre de nitrógeno. Si se desea, se puede llevar a cabo un tratamiento desengrasante preliminar antes del tratamiento desengrasante. Asimismo, para retirar el agente desengrasante, se lleva a cabo un tratamiento de lavado con agua después del tratamiento desengrasante al menos una vez mediante tratamiento de rociado con una gran cantidad de agua de lavado.

20 Como se describió antes, en el caso donde la composición de tratamiento de superficies metálicas incluye el tensioactivo, se forma una película favorable sin necesidad de desengrasar y limpiar el material metálico con antelación. Más específicamente, en este caso, el tratamiento desengrasante del material metálico se logra simultáneamente en la etapa de contacto de la disolución de tratamiento.

#### Tratamiento posterior del material metálico

25 Un material metálico que tiene formada sobre el mismo una película de revestimiento de conversión química por el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, se somete preferiblemente a un tratamiento de lavado con agua antes de la formación posterior de una película de revestimiento. Más específicamente, el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización incluye una etapa de contacto de la disolución de tratamiento en la que se pone en contacto una disolución de tratamiento de superficies metálicas que contiene la composición de tratamiento de superficies metálicas con el material metálico, y una etapa de lavado con agua en la que se lava el material metálico con agua después de la etapa de contacto de la disolución de tratamiento. Las impurezas sobre la superficie de la película de revestimiento de conversión química se retiran mediante el tratamiento de lavado con agua antes de la formación de una película de revestimiento, que además mejora la adhesividad a una película de revestimiento para ofrecer una resistencia a la corrosión favorable.

30

35 Puesto que la película de revestimiento de conversión química formada por el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización incorpora un compuesto de poliamina, opcionalmente un isocianato bloqueado que tiene al menos 2 isocianatos bloqueados en una molécula, o un organopolisiloxano que tiene al menos 2 grupos amino en una molécula, luego es posible llevar a cabo un tratamiento de lavado con agua antes de la formación de la película de revestimiento. A saber, si los compuestos amina son monómeros, existe la preocupación de que sean arrastrados por el tratamiento de lavado con agua, mientras que en un compuesto de poliamina que es un polímero, hay una fuerte interacción con hidróxidos u óxidos de circonio y/o de titanio que forman la película de revestimiento de conversión química, por lo tanto no hay esa preocupación. En consecuencia, la película de revestimiento de conversión química formada por el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización no perderá su adhesividad por el tratamiento de lavado con agua.

40

45 En el tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de superficie, el lavado con agua final se lleva a cabo preferiblemente con agua pura. El tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de superficie puede ser un lavado por rociado con agua, lavado por inmersión en agua, o una combinación de los mismos.

A continuación del tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de superficie, se puede llevar a cabo el secado según como sea necesario de acuerdo con un método conocido, pero en el caso donde una película de revestimiento de conversión química se forma mediante el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, la película se puede revestir después del tratamiento de lavado con agua sin necesidad de un tratamiento de secado. Más específicamente, la formación de una película de revestimiento de conversión química por el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, podría estar seguida de un revestimiento por un método de revestimiento húmedo sobre húmedo. En consecuencia, el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización permite la reducción del procedimiento de tratamiento de superficies de materiales metálicos antes del revestimiento por electrodeposición, tales como en carrocerías automotrices, carrocerías de vehículo de dos ruedas o similares, diversas partes, y similares, antes del revestimiento por electrodeposición.

50

55

Película de revestimiento posteriormente formada

Después de la formación de una película de revestimiento de conversión química mediante el método de tratamiento de superficies metálicas según la presente realización, se forma una película de revestimiento sobre la película de revestimiento de conversión química, y ejemplos de la misma incluyen películas de revestimiento formadas por pinturas convencionalmente conocidas tales como pintura por electrodeposición, pintura al disolvente, pintura al agua, y pintura en polvo.

Entre estas pinturas, la pintura por electro deposición, en particular la pintura por electrodeposición catiónica, es preferida para formar una película de revestimiento. El motivo es que la pintura por electrodeposición catiónica incluye usualmente una resina que tiene un grupo funcional que presenta una reactividad o compatibilidad con grupos amino, y por lo tanto, actúa sobre el compuesto de poliamina que tiene grupos amino presentes en la composición de tratamiento de superficies metálicas como un agente de tratamiento de conversión química para mejorar aún más la adhesividad entre la película de revestimiento por electrodeposición y la película de revestimiento de conversión química. La pintura por electrodeposición catiónica no se limita particularmente, y ejemplos de la misma incluyen pinturas por electrodeposición catiónicas conocidas, tales como una resina epoxi aminada, resina acrílica aminada, y resina epoxi sulfonada.

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

La fuente de suministro de al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y circonio no se limita particularmente. Ejemplos preferidos de la misma incluyen óxidos, hidróxidos, cloruros, nitratos, oxinitratos, sulfatos, oxisulfatos, carbonatos, oxicarbonatos, fosfatos, oxifosfatos, oxalatos, oxioxalatos, y compuestos metálicos orgánicos de elementos metálicos de fácil disponibilidad .

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

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

El compuesto polimérico soluble en agua y el compuesto polimérico dispersable en agua no se limitan particularmente, y ejemplos de los mismos incluyen alcohol polivinílico, ácido poli(meta)acrílico, copolímero de ácido acrílico y ácido metacrílico, copolímeros de etileno y monómero acrílico tales como ácido (met)acrílico y (met)acrilato, copolímero de etileno y acetato de vinilo, poliuretano, resina fenólica modificada con amino, resina de poliéster, resina epoxi, tanino, ácido tanínico y sus sales, y ácido fítico .

## Ejemplos

La invención se ilustra con más detalle mediante los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, aunque la invención no se debe limitar a los mismos. La cantidad mezclada representa partes en masa, a menos que se indique otra cosa.

### Ejemplo 1

Se preparó una lámina de acero enrollado en frío comercial (SPC, fabricada por Nippon Ensayo panel Co., Ltd., 70 mm×150 mm×0,8 mm) como un material metálico.

Pretratamiento del material metálico antes del tratamiento de conversión química

(Tratamiento desengrasante)

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

(Tratamiento de lavado con agua después del tratamiento desengrasante)

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

Tratamiento de conversión química

10 Antes del tratamiento de superficie (tratamiento de conversión química) del material metálico, se preparó una composición para el tratamiento de superficies metálicas. Específicamente, como un compuesto de poliamina que tiene un grupo amino primario y/o secundario, PAA10C (polialilamina, concentración eficaz del 10%, fabricada por NittoBoseki Co., Ltd.) al 1% en masa, y como un compuesto que tiene un grupo funcional A y/o grupo funcional B, KBM403 (3-glicidoxipropil-trimetoxisilano, concentración eficaz del 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) se hicieron reaccionar en una relación en masa de 1:0,5, a una temperatura de reacción de 25°C, y en un tiempo de reacción de 60 min. Usando este producto (referido más adelante como reactante PAA-epoxi (1:0,5)), y como un circonio, un nitrato de circonio (reactivo), se preparó una composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que la concentración de circonio fue de 500 ppm, y la concentración de reactante PAA-epoxi (1:0,5) fue de 200 ppm. Esta composición de tratamiento de superficies metálicas se ajustó a un pH de 3,5 con una disolución acuosa de hidróxido de sodio, para preparar una disolución de tratamiento de superficies metálicas. La disolución de tratamiento de superficies metálicas se ajustó a una temperatura de 30°C, en la que el material metálico lavado con agua se sumergió durante 60 segundos.

Tratamiento de lavado con agua después del tratamiento de conversión química

25 El material metálico después del tratamiento de conversión química se sometió a un tratamiento de rociado con agua de grifo durante 30 segundos, y luego se sometió a un tratamiento de rociado con agua de intercambio iónico durante diez segundos. A continuación, se llevó a cabo un tratamiento de rociado durante 10 segundos con agua de intercambio iónico.

Tratamiento de secado

30 El material metálico después del tratamiento de lavado con agua se secó en un horno eléctrico de secado a 80°C durante cinco minutos. La masa de la película de revestimiento de conversión química ( $\text{g/m}^2$ ) se determinó midiendo el contenido de Zr, Si, y C presente en la composición de tratamiento de superficies metálicas usando un "XRF1700" (espectrómetro de fluorescencia de rayos X fabricado por Shimadzu Corporation).

Revestimiento por electrodeposición

35 Después del tratamiento de conversión química y del tratamiento de lavado con agua, los materiales metálicos en condiciones de humedad se revistieron con "ELECTRODEPOSITION POWERNIX 110" (nombre del producto, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.), una pintura por electrodeposición catiónica, para formar una película de revestimiento por electrodeposición. El espesor de la película seca después del revestimiento por electrodeposición fue de 20  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, cada material metálico se lavó con agua, y se secó en horno a 170°C durante 20 minutos para obtener placas de ensayo.

40 Ejemplo 2

Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se añadió nitrato de magnesio (reactivo) a la composición de tratamiento de superficies metálicas, y se preparó la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que la concentración del nitrato de magnesio fue de 200 ppm.

Ejemplo 3

45 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que la concentración del anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5) no fue de 200 ppm, sino de 500 ppm.

Ejemplo 4

50 Se añadieron por goteo uniforme quince partes en masa de KBE903 (3-aminopropiltrióxosilano, concentración eficaz del 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) desde un embudo de goteo durante un período de 60 minutos a un disolvente de 70 partes en masa de agua desionizada (temperatura del disolvente: 25°C), y luego se

- dejó que reaccionara a 25°C durante 24 horas en una atmósfera de nitrógeno, para obtener un policondensado de organosilano que contenía 30% de ingredientes activos (referido en lo sucesivo como cocondensado KBE903-KBM603 (1)). Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el cocondensado KBE903-KBM603 (1) en lugar del anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5) para preparar la composición de tratamiento de superficies metálicas.
- 5 Ejemplo comparativo 5a
- Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que se usó el anterior PAA10C en lugar del anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5), y que la concentración del anterior PAA10C fue de 200 ppm.
- 10 Ejemplo comparativo 6a
- Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que no se añadió el anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5), y además, se añadió nitrato de cobre (reactivo) de tal modo que la concentración de nitrato de cobre fue de 200 ppm.
- 15 Ejemplo comparativo 7a
- Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que no se añadió el anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5), y además, se añadió nitrito de sodio (reactivo) a la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que la concentración de nitrito de sodio fue de 2.000 ppm.
- 20 Ejemplo comparativo 8a
- Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que se usó un isocianato bloqueado (Elastron BN-08, concentración eficaz del 35%, fabricado por Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.) en lugar del anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5), y la concentración de los ingredientes activos fue de 200 ppm.
- 25 Ejemplo 9
- Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se usó como circonio, acetato de circonio (reactivo) en lugar de nitrato de circonio (reactivo).
- Ejemplo comparativo 10a
- 30 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que se añadió RESITOP PL4012 (resina fenólica, fabricada por Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.) a la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que la concentración de la resina fenólica fue de 200 ppm.
- Ejemplo comparativo 11a
- 35 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficies metálicas de tal modo que se usó el anterior cocondensado KBE903-KBM603 producido en el Ejemplo 4 en lugar del anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5), y además, se usó fluoruro de circonio (reactivo) en lugar del anterior sulfato de circonio, y la concentración de fluoruro de circonio fue de 50 ppm.
- Ejemplo comparativo 12a
- 40 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se preparó la composición de tratamiento de superficies metálicas sin usar el anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5).
- Ejemplo 13
- Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se llevó a cabo un tratamiento electrolítico durante 10 minutos en lugar del tratamiento de inmersión.
- Ejemplo 14
- 45 Se obtuvo una lámina de ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó una lámina de acero hiperresistente (70 mm×150 mm×0,8 mm) como material metálico en lugar del anterior SPC.
- Ejemplo 15
- Se obtuvo una lámina de ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó una lámina de



aluminio (70 mm×150 mm×0,8 mm) como material metálico en lugar del anterior SPC.

Ejemplo comparativo 1

5 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió el anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y se usó fluoruro de circonio (reactivo) en lugar del anterior sulfato de circonilo de tal modo que la concentración de circonio fue de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 2

10 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió el anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y se usó fluoruro de circonio (reactivo) en lugar del anterior sulfato de circonilo, y la concentración de circonio fue de 200 ppm, y además, se añadió nitrato de magnesio (reactivo) de tal modo que la concentración de nitrato de magnesio fue de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 3

15 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió el anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y se usó fluoruro de circonio (reactivo) en lugar del anterior sulfato de circonilo, y la concentración de circonio fue de 200 ppm, y además, se añadió nitrito de sodio (reactivo) de tal modo que la concentración de nitrato de magnesio fue de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 4

20 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se usó KBM903 (3-aminopropiltrimetoxisilano, concentración eficaz del 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) en lugar del anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y además, se añadió fluoruro de circonio (reactivo) en lugar del anterior sulfato de circonilo, y la concentración de circonio fue de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 5

25 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se hizo reaccionar KBM403 (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, concentración eficaz del 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) al 30% en masa, en agua como disolvente, a una temperatura de reacción de 25°C y en un tiempo de reacción de 24 horas, y se usó este producto (monocondensado KBM403) en lugar del anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y además, se usó fluoruro de circonio (reactivo) en lugar del anterior sulfato de circonilo, y la concentración de circonio fue de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 6

30 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que no se añadió el anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y se usó fluoruro de circonio (reactivo) en lugar del anterior sulfato de circonilo, y la concentración de circonio fue de 200 ppm, y además, se usó RESITOP PL4012 (resina fenólica modificada con amino, fabricada por Gun Ei Chemical Industry Co., Ltd.) de tal modo que la concentración de la resina fenólica modificada con amino fue de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 7

35 Se obtuvo una lámina de ensayo por los mismos medios que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el anterior PAA10C en lugar del anterior reactante PAA-epoxi (1:0,5) producido en el Ejemplo 1, y además, se usó fluoruro de circonio (reactivo) en lugar del anterior sulfato de circonilo, y la concentración de circonio fue de 200 ppm.

Ejemplo comparativo 8

40 Se obtuvo una lámina de ensayo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se reemplazó el tratamiento de conversión química por el tratamiento de fosfato de cinc, como se describe a continuación.

Tratamiento de fosfato de cinc

45 Se preparó el anterior SPC como material metálico, y el material metálico después del tratamiento desengrasante y del tratamiento de lavado con agua se sometió a un ajuste de superficie por inmersión en SURFFINE GL1 al 0,3% (agente de ajuste de superficie fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) durante 30 segundos a temperatura ambiente. A continuación, se ejecutó el tratamiento de inmersión usando SURFDINE SD-6350 (agente de tratamiento de conversión química basado en fosfato de cinc fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.), a 42°C durante 2 min.

Ejemplo comparativo 9

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 8, excepto que se usó una lámina de acero hiperresistente (70 mm×150 mm×0,8 mm) como material metálico en lugar del SPC.

Ejemplo comparativo 10

Se obtuvo una placa de ensayo de la misma manera que en el Ejemplo comparativo 1, excepto que se usó una lámina de aluminio (70 mm×150 mm×0,8 mm) como material metálico en lugar del anterior SPC.

Ensayos

5 Ensayo de adhesividad secundaria (SDT)

10 Se realizaron dos cortes longitudinalmente paralelos alcanzando el metal base en las placas de acero obtenidas en los ejemplos y ejemplos comparativos, y se sumergieron en una disolución de NaCl al 5% en masa a 50°C durante 480 horas. A continuación, después del lavado con agua y secado, se adhirió una cinta adhesiva ("L-Pack LP-24" (nombre del producto) fabricada por Nichiban Co., Ltd.) sobre las partes cortadas, y posteriormente se arrancó abruptamente la cinta. Se midió la anchura máxima de la pintura adherida en la cinta adhesiva retirada. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

**Tabla 1**

	Material metálico	Zr (ppm)	pH	Poliamina (ppm)	
15	Ejemplo 1	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	Reactante PAA-epoxi (200)
	Ejemplo 2	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	Reactante PAA-epoxi (200)
	Ejemplo 3	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	Reactante PAA-epoxi (500)
20	Ejemplo 4	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	cocondensado KBE903/KBM603 (1:1 200)
	Ejemplo comparativo 5a	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	PAA (200)
25	Ejemplo comparativo 6a	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	—

ES 2 581 202 T3

	Ejemplo comparativo 7a	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	—
	Ejemplo comparativo 8a	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	isocianato bloqueado (200)
5	Ejemplo 9	SPC	Acetato de circonilo (500)	3,5	Reactante PAA-epoxi (200)
	Ejemplo comparativo 10a	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	—
	Ejemplo comparativo 11a	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	cocondensado KBE903/KBM603 (1:1 200)
10	Ejemplo 12a	SPC	Nitrato de circonilo (500)	3,5	—
	Ejemplo 13	SPC	Nitrato de circonilo (600)	3,5	Reactante PAA-epoxi (200)
	Ejemplo 14	Lámina de acero hiperresistente	Nitrato de circonilo (500)	3,5	Reactante PAA-epoxi (200)
15	Ejemplo 15	Al	Nitrato de circonilo (500)	3.5	Reactante PAA-epoxi (200)
		Condiciones de reacción (relación en masa añadida)	Otros Aditivos (ppm)	Tiempo de Tratamiento (s)	Observaciones
20	Ejemplo 1	1% 25°C × 60 min (1:0,5)	—	60	—
	Ejemplo 2	1% 25°C × 60 min (1:0,5)	Nitrato de Mg (200)	60	Nitrato de Mg
	Ejemplo 3	1% 25°C × 60 min (1:0,5)	—	60	cantidad de PAA
25	Ejemplo 4	30% 25°C × 24 h (agua/etanol 1:1)	—	60	aminosilano
	Ejemplo comparativo 5a	—	—	60	PAA
30	Ejemplo comparativo 6a	—	Nitrato de Cu (200)	60	Nitrato de Cu
	Ejemplo comparativo 7a	—	Nitrito de Na (2.000)	60	oxidante
	Ejemplo comparativo 8a	—	—	60	BI

35

ES 2 581 202 T3

5

10

15

20

25

30

35

Ejemplo 9	1% 25°C × 60 min (1:0,5)	—	60	Acetato de circonilo	
Ejemplo comparativo 10a	—	Resina fenólica (200)	60	Sulfato de circonilo resina fenólica	
Ejemplo comparativo 11a	30% 25°C × 24 h (agua /etanol 1:1)	Fluoruro de circonio (50)	60	Aminosilano + fluoruro de circonio	
Ejemplo comparativo 12a	—	—	60	Sólo nitrato de Zr	
Ejemplo 13	1% 25°C × 60 min (1:0,5)	—	10	Tratamiento de electrodeposición	
Ejemplo 14	1% 25°C × 60 min (1:0,5)	—	60	—	
Ejemplo 15	1% 25°C × 60 min (1:0,5)	—	60	—	
	Cantidad de película de revestimiento sobre SPC (mg/m <sup>2</sup> )			Anchura separada SDT (mm)	
	Zr	Si	C	Superficie	Borde
Ejemplo 1	60	—	6,1	0,1	—
Ejemplo 2	58	—	5,8	—	—
Ejemplo 3	31	—	3,2	0,2	0,8
Ejemplo 4	29	2,4	3,1	0,8	1,2
Ejemplo comparativo 5a	55	—	5,4	0,6	1,8
Ejemplo comparativo 6a	52	—	—	1,0	1,8
Ejemplo comparativo 7a	45	—	—	1,2	1,6
Ejemplo comparativo 8	45	—	2,6	0,2	0,4
Ejemplo 9	36	—	3,1	0,4	1,2
Ejemplo comparativo 10a	38	—	2,3	1,0	1,0
Ejemplo comparativo 11a	35	2,5	2,6	—	—
Ejemplo comparativo 12a	41	—	—	1,8	1,5
Ejemplo 13	27	—	2,8	—	—
Ejemplo 14	68	—	7,2	0,6	0,2
Ejemplo 15	40	—	4,2	0,5	0,2

Tabla 2

	Material metálico	Zr (ppm)	pH	Poliamina (ppm)	
5	Ejemplo comparativo 1	SPC	Fluoruro de Zr (200)	3,5	—
	Ejemplo comparativo 2	SPC	Fluoruro de Zr (200)	3,5	—
	Ejemplo comparativo 3	SPC	Fluoruro de Zr (200)	3,5	—
10	Ejemplo comparativo 4	SPC	Fluoruro de Zr (200)	3,5	KBM903 (200)
	Ejemplo comparativo 5	SPC	Fluoruro de Zr (200)	3,5	Monocondensado KBM403 (200)
15	Ejemplo comparativo 6	SPC	Fluoruro de Zr (200)	3,5	—
	Ejemplo comparativo 7	SPC	Fluoruro de Zr (200)	3,5	PAA10C (200)
	Ejemplo comparativo 8	SPC	0,3% SURFFINE GL1/SURFDINE SD-6350 (fosfato de cinc)		
20	Ejemplo comparativo 9	Lamina de acero hiperresistente	0,3% SURFFINE GL1/SURFDINE SD-6350 (fosfato de cinc)		
	Ejemplo comparativo 10	Al	Fluoruro de Zr (200)	3,5	—
		Condiciones de reacción (relación en masa añadida)	Otros aditivos (ppm)	Tiempo de tratamiento (s)	Observaciones
25	Ejemplo comparativo 1	—	—	60	Zr solo
	Ejemplo comparativo 2	—	Nitrato de magnesio	60	Zr + metal añadido
	Ejemplo comparativo 3	—	Nitrito de sodio (2.000)	60	Zr + agente oxidante
30	Ejemplo comparativo 4	Ninguno	—	60	Zr + monómero de aminosilano
	Ejemplo comparativo 5	30% 25°C × 24 h (agua)	—	—	epoxi silano
35	Ejemplo comparativo 6	—	Resina fenólica modificada con amino (200)	60	Zr + resina adhesiva

	Ejemplo comparativo 7	—	60	Zr + PAA	52	
	Ejemplo comparativo 8	0,3% SURFFINE GL1/SURFDINE SD-6350 (fosfato de cinc)		120	Fosfato de cinc	
5	Ejemplo comparativo 9	0,3% SURFFINE GL1/SURFDINE SD-6350 (fosfato de cinc)		120	Fosfato de cinc	
	Ejemplo comparativo 10	—	—	60	Zr solo	
		Cantidad de película de revestimiento sobre SPC (mg/m <sup>2</sup> )			Anchura separada SDT (mm)	
		Zr	Si	C	Superficie	borde
10	Ejemplo comparativo 1	38	—	—	5,1	5,2
	Ejemplo comparativo 2	—	—	—	3,9	3,7
	Ejemplo comparativo 3	—	—	—	3,9	3,9
15	Ejemplo comparativo 4	38	1,1	1,3	3,5	3,4
	Ejemplo comparativo 5	42	0,2	0,3	4,5	4,6
	Ejemplo comparativo 6	35	—	5,2	4,7	4,3
20	Ejemplo comparativo 7	52	—	13,0	?	?
	Ejemplo comparativo 8	1,6 mg/m <sup>2</sup>			1,7	1,4
	Ejemplo comparativo 9	1,7 mg/m <sup>2</sup>			2,6	2,8
25	Ejemplo comparativo 10	66	—	—	—	—

Como se muestra en la Tabla 1 y la Tabla 2, independientemente de si el material metálico es SPC o una lámina de acero hiperresistente, cuando el tratamiento de conversión química se lleva a cabo usando una composición de tratamiento de superficies metálicas que contiene nitrato de circonilo, que es un compuesto que no incluye sustancialmente flúor; o nitrato de circonilo, que es un compuesto que no incluye sustancialmente flúor, y un reactante PAA-epoxi (1:0,5), un cocondensado KBE903-KBM603, o un isocianato bloqueado, la retirada de pintura fue relativamente pequeña, y la cantidad de película de revestimiento también fue suficientemente grande, por lo que se pudieron obtener suficientes propiedades de cubrimiento del metal base, adhesividad de la película de revestimiento, y resistencia a la corrosión. Además, estos resultados se pueden entender como superiores al caso de los ejemplos comparativos que llevan a cabo el tratamiento de conversión química usando una composición de tratamiento de superficies metálicas que contiene fluoruro de circonilo que incluye flúor, y que no contiene un reactante PAA-epoxi (1:0,5), un cocondensado KBE903-KBM603 o similares.

#### Aplicabilidad industrial

El material metálico tratado mediante el método de tratamiento de superficies metálicas de la invención tiene suficientes propiedades de cubrimiento del metal base, adhesividad de la película de revestimiento, y resistencia a la corrosión. Por lo tanto, éste se usa preferiblemente para aplicaciones seguidas de un tratamiento de revestimiento, tales como en carrocerías automotrices antes del revestimiento, carrocerías de vehículos de dos ruedas o similares, diversas partes, superficie externa de envases, y revestimiento de serpientes.

## REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento de superficies metálicas para el tratamiento de una superficie de un material metálico, que comprende una etapa de contacto de la disolución de tratamiento en la que se pone en contacto la disolución de tratamiento de superficies metálicas que contiene la composición de tratamiento de superficies metálicas, con dicho material metálico; una etapa de lavado con agua, en la que se lava el material metálico con agua, después de dicha etapa de contacto de disolución de tratamiento; y una etapa de contacto de la disolución que contiene polímero, en la que se pone en contacto el material metálico después de la etapa de lavado con agua, con una disolución que contiene polímero, que contiene al menos uno de un compuesto polimérico soluble en agua y un compuesto polimérico dispersable en agua,
- 5
- 10 en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas usada para el tratamiento de la superficie de un metal, contiene un compuesto de poliamina que tiene un peso molecular medio en número de 150 a 500.000,
- en donde dicho compuesto de poliamina contiene de 0,1 mmol a 24 mmoles de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino primario y/o secundario por 1 gramo en contenido en sólidos, y
- 15 en donde dicho compuesto de poliamina es un producto producido por una reacción de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto que contiene grupo amino primario y/o secundario y un compuesto reductor de la actividad de la amina A que tiene un grupo funcional A, el cual tiene una reactividad con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho grupo amino primario y/o secundario y se selecciona de grupos glicídilo, grupos isocianato, grupos aldehído, y grupos ácido anhídrido, y/o
- 20 en donde dicho compuesto de poliamina es un producto producido por la interacción de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto que contiene grupo amino primario y/o secundario y un compuesto reductor de la actividad de la amina B que contiene al menos un grupo funcional B, que interactúa con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dicho grupo amino primario y/o secundario, que reduce la actividad de la amina y se selecciona del grupo que consiste en grupo carboxilo, grupo sulfónico, grupo fosfato, grupo silanol, y grupo fósforo,
- 25 en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas además contiene a) al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de circonio y un compuesto de titanio que no incluye sustancialmente flúor y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido inorgánico y una sal del mismo y que tiene un pH de 1,5 a 6,5,
- 30 en donde el compuesto de circonio y un compuesto de titanio, es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en nitrato, nitrito, sulfato, sulfito, acetato y carbonato,
- y en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas no incluye sustancialmente flúor y en donde su valor medido de la concentración del elemento flúor usando un cromatógrafo de iones SERIE 2000i es inferior a 10 ppm.
- 35 2. El método de tratamiento de superficies metálicas según la reivindicación 1, en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas además contiene un isocianato bloqueado que tiene un peso molecular medio en número de 150 a 500.000, y además tiene por lo menos dos grupos isocianato bloqueados por molécula.
3. El método de tratamiento de superficies metálicas según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas además contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en organosiloxano, que es un policondensado de un organosilano, que tiene un peso molecular medio en número de 150 a 500.000 y tiene al menos 2 grupos amino por molécula; y un organosilano que tiene al menos 1 grupo amino por molécula.
- 40 4. El método de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde al menos uno seleccionado del grupo que consiste en compuesto de circonio y/o compuesto de titanio en dicha composición de tratamiento de superficies metálicas es de 10 ppm a 10.000 ppm, con respecto al elemento metálico.
- 45 5. El método de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 4, en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas además contiene al menos una clase de elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en magnesio, cinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, cerio, estroncio, elementos de tierras raras, y plata.
- 50 6. El método de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 5, en donde la composición de tratamiento de superficies metálicas además contiene al menos una clase de tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, y tensioactivos anfóteros.
7. El método de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 6, en donde el material metálico se somete simultáneamente a un procedimiento desengrasante durante la etapa de contacto de la

disolución de tratamiento.

8. El método de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 7, en donde el material metálico es electrolizado como un cátodo en la etapa de contacto de la disolución de tratamiento.

5 9. El método de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 8, que además comprende una etapa de contacto con ácido, en la que se pone en contacto el material metálico después de la etapa de lavado con agua, con una disolución acuosa ácida que contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio, y circonio

10. Un material metálico tratado mediante el método de tratamiento de superficies metálicas según una cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 9.

10 11. El material metálico según la reivindicación 10, que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de superficie sobre una superficie de material basado en hierro, en donde dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie contiene al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según el análisis XPS de dicha capa de  
15 revestimiento de tratamiento de superficies de 0,05 a 500.

12. El material metálico según la reivindicación 10, que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de superficies sobre una superficie de material basado en cinc, en donde dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficies contiene al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento  
20 circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según el análisis XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie de 0,05 a 500.

13. El material metálico según la reivindicación 10, que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de superficies sobre una superficie de material basado en aluminio, en donde dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficies contiene al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en  
25 elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según el análisis XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie de 0,05 a 500.

14. El material metálico según la reivindicación 10, que tiene una capa de revestimiento de tratamiento de superficies sobre una superficie de material basado en magnesio, en donde dicha capa de revestimiento de  
30 tratamiento de superficies contiene al menos  $10 \text{ mg/m}^2$  de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y/o elemento titanio, y una relación en masa de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en elemento circonio y/o elemento titanio con respecto al elemento nitrógeno según análisis XPS de dicha capa de revestimiento de tratamiento de superficie es de 0,05 a 500.