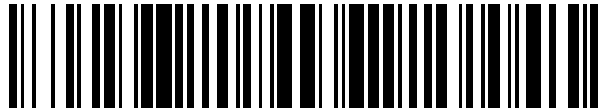


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 581 988**

51 Int. Cl.:

C23C 22/06 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01)
C25D 3/56 (2006.01)
C25D 3/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2007 E 07850971 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2112251**

54 Título: **Fluido de pretratamiento superficial para metales que van a ser recubiertos mediante electrodeposición catiónica**

30 Prioridad:

20.12.2006 JP 2006343621
27.04.2007 JP 2007119665
22.11.2007 JP 2007303746

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.09.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

INBE, TOSHIO;
KAMEDA, HIROSHI y
KOLBERG, THOMAS

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 581 988 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

Fluido de pretratamiento superficial para metales que van a ser recubiertos mediante electrodeposición catiónica

Campo técnico

5 La presente descripción se refiere a un líquido de tratamiento de superficies metálicas, particularmente a un líquido de tratamiento de superficies metálicas adecuado para recubrimiento por electrodeposición catiónica, y a un método de tratamiento de superficies metálicas.

Antecedentes de la técnica

10 Con el objetivo de conferir propiedades de anticorrosión a diversos materiales metálicos, se llevan a cabo tratamientos superficiales. Particularmente, de forma general se ha empleado un tratamiento con fosfato de zinc sobre los materiales de base metálica que constituyen los automóviles. Sin embargo, dicho tratamiento con fosfato de zinc presenta un problema de generación de lodos como subproducto. Por consiguiente, para la siguiente generación se demandan tratamientos superficiales que no empleen fosfato de zinc, y el tratamiento superficial con iones de zirconio es uno de dichos tratamientos (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1).

15 Entretanto, los materiales de base metálica que constituyen los automóviles y que necesitan elevadas propiedades anti-corrosión son sometidos a recubrimiento por electrodeposición catiónica tras tratamiento superficial. El recubrimiento por electrodeposición catiónica se lleva a cabo sobre la base de que la película de recubrimiento obtenida por electrodeposición catiónica tiene propiedades de anti-corrosión superiores, y tiene "potencia de lanzamiento", término generalmente aplicado la propiedad que permite que los cuerpos del automóvil que tienen una forma complicada se recubran completamente.

20 Sin embargo, recientemente se ha demostrado que cuando el material de base metálica que ha sido tratado superficialmente con iones de zirconio es sometido a un recubrimiento por electrodeposición catiónica, puede darse el caso de que no se alcance un efecto significativo en términos de potencia de lanzamiento, por ejemplo, que la potencia de lanzamiento no sea suficiente para placas de acero curvadas en frío en algunos casos. Por consiguiente, cuando se lleva a cabo el recubrimiento por electrodeposición catiónica, no se pueden alcanzar propiedades de anti-corrosión suficientes si la potencia de lanzamiento es insuficiente.

25 Documento de Patente 1: Publicación de Solicitud de Patente Japonesa no examinada Nº 2004-218070.

Los documentos US 2003/230364 y WO 2006/050915 describen el recubrimiento con disoluciones que contienen Zr, Sn y F, seguido de un recubrimiento por cationes electrodepositados.

30 El documento EP 1 997 936 A1 muestra una composición de tratamiento superficial que contiene un compuesto de zirconio y/o titanio y un policondensado de organosilano. El documento WO 93/12268 A1 describe un baño para mejorar la resistencia a la corrosión y la adherencia de pintura de una superficie de acero recubierta de estaño (hojalata) que comprende fosfato, fluoruro y estaño. El documento WO 95/02077 A1 cubre composiciones líquidas acuosas basadas en agua, un compuesto disuelto de zirconio o titanio, un agente oxidante, flúor, aniones fosfato disueltos, ácido orgánico acomplejante e iones disueltos de Al y Sn para latas de aluminio o de hojalata. El documento EP 1 992 718 A1 muestra un agente de tratamiento superficial para metales que comprende (a) un compuesto fluorado de Zr, Ti y/o Hf, (b) iones Cr^{3+} , (c) iones de Fe, Co, Zn, Mn, Mg, Ca, Sr, Al, Sn, Ce, Mo, W, Nb, Y y/o La, así como (d) un compuesto con un grupo amidino.

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la Invención

40 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un tratamiento superficial con iones de zirconio que permita una potencia de lanzamiento suficiente y que exhiba propiedades anti-corrosión superiores, cuando el material de base metálica tratado superficialmente es sometido a un recubrimiento por electrodeposición catiónica.

Medios para resolver los problemas.

45 El problema se resuelve con un líquido de tratamiento superficial de metales para recubrimiento por electrodeposición catiónica que comprende iones de zirconio e iones de estaño, y que tiene un pH de 1,5 a 6,5, en donde:

una concentración de iones zirconio está en el intervalo de 10 a 10.000 ppm; y

una proporción de concentración de los iones de estaño a los iones de zirconio está en el intervalo de 0,005 a 1 en base másica, que comprende iones flúor y:

50 A) un compuesto quelante, en donde el compuesto quelante se selecciona del grupo que consiste en un aminoácido, un ácido aminocarboxílico, un ácido carboxílico aromático, ácido ascórbico y ácido sulfónico, en

donde el ácido sulfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido isetiónico, taurina, ácido naftalenodisulfónico, ácido aminonaftalenodisulfónico, ácido sulfosalicílico, un condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, ácido alquilnaftaleno-sulfónico, una sal de cualquiera de éstos y poliestirensulfonato sódico; o

5 B) un agente de prevención de la oxidación nitrogenado, de azufre y/o fenólico, seleccionado del grupo que consiste en hidroquinona, etilenurea, quinolinol, tiourea, benzotriazol, una sal de cualquiera de éstos y mercaptobenzotiazol; o

C) iones de indio,

en donde la cantidad de iones flúor libre a un pH de 3,0 está en el intervalo de 0,1 a 50 ppm.

10 El problema se resuelve adicionalmente con un método de tratamiento de superficie metálica que comprende una etapa de someter a un material de base metálica a un tratamiento superficial con el líquido para tratamiento superficial de metales para recubrimiento por electrodeposición catiónica según la invención, y con un material de base metálica que comprende una película de recubrimiento formada mediante un tratamiento superficial obtenido mediante el método según la invención.

15 Los aspectos de la presente invención se definen en las reivindicaciones dependientes.

Efectos de la invención

Se cree que la potencia de lanzamiento obtenida por el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede mejorarse mediante la inclusión de iones de estaño además de los iones de zirconio cuando el recubrimiento por electrodeposición catiónica se lleva a cabo tras formar una película de recubrimiento con dicho líquido de tratamiento. Aunque no ha sido aclarado, se cree que el fundamento es el siguiente.

20 Cuando solo se usan iones de zirconio, se cree que la formación de la película de recubrimiento de su óxido se produce simultáneamente al grabado del material de base metálica en un medio ácido. Sin embargo, puesto que puede haber presentes materiales de segregación y similar de compuestos que contienen silicio o carbono además de sílice sobre las placas de acero dobladas en frío, dichas partes no son susceptibles de grabado. Por lo tanto, la película de recubrimiento no puede formarse uniformemente con óxido de zirconio, con lo cual pueden quedar presentes porciones sin formación de película de recubrimiento. Puesto que se cree que se genera una diferencia en la intensidad de corriente eléctrica entre las partes con formación y sin formación de película de recubrimiento, la electrodeposición no se ejecuta uniformemente y, en consecuencia, no se puede alcanzar suficientemente la potencia de lanzamiento.

25 Cuando adicionalmente hay presentes iones de estaño, se considera además lo siguiente. Puesto que los iones de estaño tienen menos probabilidad de verse afectados sobre la placa de acero que los iones de zirconio, la película de recubrimiento de su óxido puede formarse más fácilmente sobre el material de base. Aunque la formación de la película de recubrimiento de los iones de estaño no es específica de las partes en las que los iones de zirconio no se depositan significativamente, la formación de la capa de recubrimiento de óxido de los iones de estaño no está restringida a una película tal que cubra la parte donde el ion de zirconio no pudo formar la película de recubrimiento.

30 El líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede mejorar la adherencia a la película recubierta por electrodeposición catiónica a través de la inclusión del compuesto de poliamina, y consecuentemente, puede pasar el test SDT en condiciones más severas. Adicionalmente, el líquido de tratamiento de superficie metálica para recubrimiento de electrodeposición catiónica de la presente invención puede mejorar las propiedades de anticorrosión mediante la inclusión de iones de cobre. Aunque el fundamento no está claro, se cree que se puede producir una interacción entre el cobre y el zirconio durante la formación de la película de recubrimiento. Además, el líquido de tratamiento de superficie metálica para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede formar una película de recubrimiento de óxido de zirconio de un modo estable mediante la inclusión de un compuesto quelante cuando se incluye otro metal distinto al zirconio en grandes cantidades. Se cree que esto es resultado de la captura por parte del compuesto quelante de iones metálicos cuya deposición es más probable que para el zirconio.

Breve descripción de las figuras

50 Figura 1: muestra una vista en perspectiva que ilustra un ejemplo de la caja para uso en la evaluación de la potencia de lanzamiento.

Figura 2: muestra una vista que ilustra de forma esquemática la evaluación de la potencia de lanzamiento.

Modo preferido para llevar a cabo la invención

El líquido para tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención es un líquido de tratamiento de conversión química que contiene iones de zirconio e iones de estaño, y tiene un pH en el intervalo de 1,5 a 6,5.

- 5 Los iones de zirconio se incluyen en una concentración en el rango de 10 a 10.000 ppm. Cuando la concentración es inferior a 10 ppm no se alcanzan propiedades anti-corrosión suficientes, ya que la deposición de la película de recubrimiento de zirconio no es suficiente. Adicionalmente, incluso aunque la concentración puede exceder las 10.000 ppm, no se puede exhibir un efecto para justificar la cantidad ya que la cantidad de deposición de la película recubierta de zirconio no se incrementa, y la adherencia de la película recubierta puede deteriorarse, conduciendo así a una eficacia anticorrosión inferior, tal como en SDT. El límite inferior y el límite superior de la concentración preferiblemente son 100 ppm y 500 ppm, respectivamente.

- 15 La concentración de iones metálicos en la presente memoria, cuando se forma un complejo u óxido de los mismos, está representada por la concentración en base al elemento metálico, considerando solo el átomo metálico del complejo u óxido. Por ejemplo, se calcula que la concentración en base al elemento metálico de zirconio de 100 ppm de iones de complejo ZrF_6^{2-} (peso molecular: 205) es de 44 ppm, mediante la fórmula $100 \times (91/205)$. En el líquido de tratamiento superficial de metales para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención, el compuesto metálico (compuesto de zirconio, compuesto de estaño, compuesto de cobre y otros compuestos metálicos) se incluye solo en una pequeña proporción, si está presente, en un estado no iónico tal como una porción de óxido, y se cree que está presente casi en la forma de ion metálico. Por lo tanto, la concentración de ion metálico referida en la presente memoria es independiente de la presencia en la forma de la porción no iónica, la concentración de ion metálico cuando se supone que está presente como ion metálico disociado a un nivel de 100%.

- 20 El ion de estaño incluido en el líquido de tratamiento de superficie metálica para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención preferiblemente es un catión bivalente. Cuando el ion de estaño tiene otra valencia, puede que no se exhiba el efecto pretendido. Sin embargo, el ion de estaño no se limita al catión bivalente, si no que puede usarse en la presente invención siempre y cuando se pueda depositar sobre el material de base metálico. Por ejemplo, cuando los iones de estaño forman un complejo, puede ser un catión tetravalente, que también puede usarse en la presente invención. La concentración de los iones de estaño es de 0,005 a 1 en base molar con respecto a la concentración de los iones de zirconio. Cuando la proporción es inferior a 0,005, no se exhibe el efecto por adición, a la vez que el zirconio puede no depositarse significativamente cuando la proporción excede 1. El límite inferior y el límite superior de concentración son preferiblemente 0,02 y 0,2, respectivamente. Sin embargo, cuando la cantidad total del ion de zirconio y del ion de estaño es demasiado pequeña, puede que no se exhiba el efecto de la presente invención. Por lo tanto, la concentración total del ion de zirconio y del ion de estaño en el líquido de tratamiento de superficies metálicas de la presente invención preferiblemente no es inferior a 15 ppm.

- 35 El contenido de los iones de estaño en el líquido de tratamiento de la superficie metálica de la presente invención preferiblemente es de 1 a 100 ppm. Cuando el contenido es inferior a 1 ppm, la deposición de estaño en la porción en la que el zirconio no había podido formar la película de recubrimiento puede ser insuficiente, y las propiedades de anti-corrosión tales como las de SDT es probable que sean inferiores. Cuando el contenido excede las 100 ppm, la deposición de la película de recubrimiento de zirconio puede dificultarse, con lo que es probable que las propiedades de anti-corrosión y de la apariencia del recubrimiento sean inferiores. La concentración es más preferiblemente de 5 a 100 ppm, y aún más preferiblemente de 5 a 50 ppm.

- 45 El líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención tiene un pH en el rango de 1,5 a 6,5. Cuando el pH es inferior a 1,5, el material de base metálica no puede ser grabada suficientemente para disminuir la cantidad de película de recubrimiento, y no se pueden alcanzar suficientes propiedades de anti-corrosión. Adicionalmente, la estabilidad del líquido de tratamiento puede no ser suficiente. Por el contrario, cuando el pH es superior a 6,5, un grabado excesivo puede conducir a fallos en la formación de una película de recubrimiento suficiente, o a una cantidad de adhesión no uniforme y el espesor de la película de recubrimiento puede afectar de forma negativa a la apariencia del recubrimiento, y similares. El límite inferior y el límite superior de pH preferiblemente son 2,0 y 5,5, y aún más preferiblemente 2,5 y 5,0, respectivamente.

- 55 El líquido de tratamiento de superficie metálica para el recubrimiento de electrodeposición catiónica de la presente invención puede incluir además un compuesto de poliamina para mejorar la adherencia a la película recubierta por electrodeposición catiónica que se forma tras el tratamiento superficial. Se cree que el compuesto de poliamina usado en la presente invención es fundamentalmente significativo por ser una molécula orgánica que presenta un grupo amino. Aunque pueda ser una especulación, se cree que el grupo amino se incorpora a la película de recubrimiento mediante una acción química con el óxido de zirconio depositado como película de recubrimiento sobre la placa de base metálica, o con la placa de base metálica. Adicionalmente, se cree que el compuesto de poliamina que es una molécula orgánica es responsable de la adherencia con la película recubierta dispuesta sobre la placa de base metálica sobre la que se ha formado la película de recubrimiento. Por tanto, cuando se usa el compuesto de poliamina que es una molécula orgánica que presenta un grupo amino, se mejora significativamente

la adherencia entre la placa de base metálica y la película de recubrimiento, y se puede alcanzar una resistencia a la corrosión superior. Los ejemplos del compuesto de poliamina incluyen condensados de hidrólisis de aminosilano, polivinilamina, polialilamina, resinas fenólicas solubles en agua que presenten un grupo amino, y similares. Puesto que la cantidad de amina puede ajustarse libremente, se prefiere el condensado de hidrólisis de aminosilano. Por lo tanto, los ejemplos de líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluyen, por ejemplo, líquidos de tratamiento de superficie metálica para recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de zirconio, iones de estaño y un condensado de hidrólisis de aminosilano; los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de zirconio, iones de estaño y polialilamina; y los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de zirconio, iones de estaño y una resina fenólica soluble en agua que presente un grupo amino. Adicionalmente, dichos líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica pueden contener flúor como se describe más adelante.

El condensado de hidrólisis de aminosilano se obtiene llevando a cabo una condensación hidrolítica de un compuesto aminosilano. Los ejemplos de compuesto aminosilano incluyen viniltriclorosilano, vinilmetoxisilano, viniltrietoxisilano, 2-(3,4 epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, p-estiriltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetilbutilideno)-propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, hidrocloreuro de N-(vinilbencil)-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidepropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, bis(trietoxisilpropil)tetrasulfuro, y 3-isocianato propiletoxosilano, que son agentes de acoplamiento silano que tienen un grupo amino. Adicionalmente, los ejemplos de productos disponibles comercialmente que pueden usarse incluyen "KBM-403", "KBM-602", "KBM-603", "KBE-603", "KBM-903", "KBE-903", "KBE-9103", "KBM-573", "KBP-90" (todos nombres comerciales, fabricados por Shin-Etsu Chemical Co.), "XS1003" (nombre comercial, fabricado por Chisso Corporation), y similares.

La condensación hidrolítica de los aminosilanos mencionados puede llevarse a cabo mediante un método bien conocido por los especialistas en la técnica. Específicamente, la condensación hidrolítica se puede llevar a cabo añadiendo el agua requerida para la hidrólisis del grupo alcoxisililo a al menos un tipo de compuesto aminosilano, y agitando la mezcla con requerimiento de calefacción. El grado de condensación puede regularse con la cantidad de agua usada.

Se prefiere un mayor grado de condensación para el condensado de hidrólisis de aminosilano, ya que en este caso en el que el zirconio se deposita como óxido, el mencionado condensado de hidrólisis de aminosilano tiende a incorporarse fácilmente en él. Por ejemplo, la porción en base másica del dímero o multímeros de orden superior del aminosilano en la cantidad total de aminosilano preferiblemente no es inferior al 40%, más preferiblemente no es inferior al 50%, aún más preferiblemente no es inferior al 70%, e incluso más preferiblemente no es inferior al 80%. Por tanto, cuando se deja reaccionar el aminosilano en una reacción de condensación hidrolítica, es preferible permitir la reacción en las condiciones en las que el aminosilano tiene mayor probabilidad de ser hidrolizado y condensado, tal como en un disolvente acuoso que contenga un catalizador tal como ácido acético y se usa un alcohol como disolvente. Adicionalmente, permitiendo una reacción en condiciones de una concentración de aminosilano comparativamente elevada, se obtiene un condensado de hidrólisis que presenta un elevado grado de condensación. Específicamente, se prefiere permitir la condensación hidrolítica a una concentración de aminosilano que cae en el intervalo de 5% en masa a 50% en masa. El grado de condensación se puede determinar mediante una medición de RMN de ^{29}Si .

Como polivinilamina y polialilamina se pueden usar productos disponibles comercialmente. Los ejemplos de polivinilamina incluyen "PVAM-0595B" (nombre comercial, fabricada por Mitsubishi Chemical Corporation) y similares, y los ejemplos de polialilamina incluyen "PAA-01", "PAA-10C", "PAA-H-10C", "PAA-D-41HC1" (todos nombres comerciales, fabricadas por Nitto Boseki Co., Ltd.) y similares.

El peso molecular del compuesto de poliamina preferiblemente se encuentra en el rango de 150 a 500.000. Cuando el peso molecular es inferior a 150, puede que no se obtenga una conversión de película de recubrimiento que tenga una adherencia suficiente. Cuando el peso molecular excede 500.000, se puede inhibir la formación de la película de recubrimiento. El límite inferior y el límite superior más preferiblemente son 5.000 y 70.000, respectivamente. Cuando el compuesto de poliamina tiene el grupo amino en una cantidad demasiado grande, puede influir negativamente en la película de recubrimiento, mientras que el efecto para mejorar la adherencia con la película de recubrimiento proporcionado por el grupo amino no se alcanza de forma significativa cuando la cantidad es demasiado pequeña. Por lo tanto, el compuesto de poliamina preferiblemente tiene un grupo amino primario y/o secundario no inferior a 0,1 mmol y no superior a 17 mmol por gramo de contenido sólido, y más preferiblemente un grupo amino primario y/o secundario no inferior a 3 mmol y no superior a 15 mmol por gramo de contenido sólido.

El número de moles del grupo amino primario y/o secundario por gramo de contenido sólido del compuesto de poliamina puede determinarse según la siguiente fórmula (1).

$$\text{Cantidad de Grupo Amino} = (mX - nY) / (m+n) \dots \text{Fórmula (1)}$$

en la que la proporción másica entre el contenido sólido del compuesto de poliamina y el compuesto que tiene un grupo funcional A y/o un grupo funcional B se define como m:n; el número de mmoles del grupo funcional A y/o el grupo funcional B por gramo de compuesto que tiene el grupo funcional A y/o el grupo funcional B se define como Y; y el número de mmoles del grupo amino primario y/o secundario incluidos por gramo del compuesto de poliamina cuando el compuesto que tiene el grupo funcional A y/o el grupo funcional B no está incluido en la composición para el tratamiento de superficies metálicas se define como X.

El contenido de compuesto de poliamina en el líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede estar en el rango de 1 a 200% en base a la masa del metal de zirconio incluido en el líquido de tratamiento superficial. Cuando el contenido es inferior al 1%, el efecto pretendido no puede ser exhibido, mientras que el contenido que excede el 200% puede conducir a un fallo en la formación suficiente de la película de recubrimiento. El límite superior del contenido más preferiblemente es 120%, más preferiblemente 100%, aún más preferiblemente 80%, e incluso más preferiblemente 60%.

El líquido de tratamiento de superficies metálicas por recubrimiento de electrodeposición catiónica de la presente invención puede contener además un ion de cobre para mejorar las propiedades de anti-corrosión. Con respecto a la cantidad de iones de cobre, la concentración preferiblemente alcanza del 10 al 100% referida a la concentración de los iones de estaño. Cuando la concentración es inferior al 10%, puede que no se exhiba el efecto pretendido, ya que la deposición de zirconio puede estar dificultada, de forma similar al caso de los iones de estaño cuando se excede la concentración de los iones de estaño. Los ejemplos de líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluyen, por ejemplo, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de zirconio, iones de estaño e iones de cobre. En este caso, se pueden incluir adicionalmente los iones de flúor descritos más adelante y se puede incluir el compuesto de poliamina mencionado anteriormente.

El líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención contiene iones de flúor. Puesto que la concentración de los iones de flúor varía dependiendo del pH, la concentración de iones de flúor libres se define para un pH especificado. En la presente invención, la cantidad de iones de flúor libres a un pH de 3,0 está en el rango de 0,1 a 50 ppm. Cuando la cantidad es inferior a 0,1 ppm, el material de base metálica no puede ser grabado de forma suficiente, de tal modo que la cantidad de película de recubrimiento disminuye, y no se pueden alcanzar una propiedades de anti-corrosión suficientes. Adicionalmente, el líquido de tratamiento puede no presentar una estabilidad suficiente. Por el contrario, cuando la cantidad está por encima de 50 ppm, un grabado excesivo puede conducir a fallos en la formación de una película de recubrimiento suficiente, o a una cantidad de adhesión y un espesor de película de la película de recubrimiento no uniformes pueden afectar de forma negativa a la apariencia del recubrimiento, y similares. El límite inferior y el límite superior preferiblemente son 0,5 ppm y 10 ppm, respectivamente. Los ejemplos de líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluyen, por ejemplo, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de zirconio, iones de estaño e iones de flúor.

El líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede incluir un compuesto quelante. Mediante la inclusión del compuesto quelante, puede suprimirse la deposición de metales diferentes al zirconio en el líquido de tratamiento, y se puede formar la película de recubrimiento de óxido de zirconio de forma estable. Como compuesto quelante se puede usar un aminoácido, ácido aminocarboxílico, ácido carboxílico aromático, ácido sulfónico, ácido ascórbico. Un ácido carboxílico que presente un grupo hidroxilo, tal como el ácido cítrico y el ácido glucónico, conocidos de forma convencional como agentes quelantes, no pueden ejercer su función de forma suficiente en la presente invención.

Como aminoácido, se puede utilizar de forma extensiva una variedad de aminoácidos naturales y aminoácidos sintéticos, así como aminoácidos que tengan al menos un grupo amino y al menos un grupo ácido (grupo carboxilo, grupo ácido sulfónico o similar) en una molécula. Entre ellos, se puede usar preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alanina, glicina, ácido glutámico, ácido aspártico, histidina, fenilalanina, asparagina, arginina, glutamina, cisteína, leucina, lisina, prolina, serina, triptófano, valina y tirosina, y una sal de los mismos. Adicionalmente, cuando existe un isómero óptico del aminoácido, se puede usar cualquiera de forma adecuada independientemente de la forma, es decir, forma L, forma D, o cuerpos racémicos.

Adicionalmente, como ácido aminocarboxílico, se puede usar de forma extensiva un compuesto que tenga ambos grupos funcionales, un grupo amino y un grupo carboxilo en una molécula diferente del aminoácido descrito anteriormente. Entre ellos, preferiblemente se puede usar al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido dietilentriamino pentaacético (DTPA), ácido hidroxietilendiamino triacético (HEDTA), ácido trietilentetraamino hexaacético (TTHA), ácido 1,3-propanodiamino tetraacético (PDTA), ácido 1,3-diamino-6-hidroxiopropano tetraacético (DPTA-OH), ácido hidroxietilimino diacético (HIDA), dihidroxietilglicina (DHEG), glicoléter de ácido diamino tetraacético (GEDTA), ácido dicarboximetil glutámico (CMGA), ácido (S,S)-etilendiamino disuccínico (EDDS), ácido etilendiamino tetraacético (EDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), y una sal de los mismos.

Como ácido sulfónico se puede usar preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido isetiónico, taurina, ácido naftalenodisulfónico, ácido aminonaftalenodisulfónico, ácido sulfosalicílico, un condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, ácido alquilnaftalenosulfónico, y una sal del mismo.

- 5 Cuando se usa un ácido sulfónico, se puede mejorar la eficacia del recubrimiento y la resistencia a la corrosión del objeto después del tratamiento de conversión química. Aunque el mecanismo no está claro se concibe el siguiente fundamento.

10 En primer lugar, puesto que existen productos de segregación de sílice y similares sobre la superficie del objeto, tal como una placa de acero, que producen una composición superficial no uniforme, puede generarse una porción no susceptible al grabado en el tratamiento de conversión química. Sin embargo, se especula que dicha porción no susceptible al grabado puede ser grabada particularmente mediante la adición de ácido sulfónico y, por consiguiente, es probable que se forme una película de óxido metálico uniforme sobre la superficie del objeto. En otras palabras, se cree que el ácido sulfónico actúa como acelerador del grabado.

15 En segundo lugar, es posible que en el tratamiento de conversión química, el gas hidrógeno que se puede generar en la reacción de conversión química inhibe la reacción en la superficie, y se especula que el ácido sulfónico elimina el gas hidrógeno a través de una acción despolarizante, acelerando con ello la reacción.

20 Entre ellos, se prefiere el uso de taurina ya que presenta ambos, un grupo amino y un grupo sulfona. El contenido de ácido sulfónico preferiblemente está en el rango de 0,1 a 10.000 ppm, y más preferiblemente en el rango de 1 a 1.000 ppm. Cuando el contenido es inferior a 0,1 ppm, el efecto no se exhibe de forma significativa, mientras que la deposición de zirconio puede verse inhibida cuando el contenido excede las 10.000 ppm.

25 El uso de ácido ascórbico conduce a la formación uniforme de la película de óxido metálico, tal como óxido de zirconio, óxido de estaño y similar, sobre la superficie del objeto mediante el tratamiento de conversión química, y se puede mejorar la eficacia de recubrimiento y la resistencia a la corrosión. Aunque el mecanismo no está claro, la acción de grabado del tratamiento de conversión química se ejecuta de forma uniforme sobre el objeto, tal como placas de acero, y por consiguiente se especula que el óxido de zirconio y/o el óxido de estaño se depositan sobre la parte grabada para formar una película de óxido metálico completamente uniforme. Adicionalmente, se especula que el estaño se vuelve apto para ser depositado en la forma de estaño metálico sobre la interfase metálica debido alguna influencia, y como consecuencia, de que el óxido de zirconio se deposite en la parte en la que se depositó el estaño metálico, con lo que la ocultabilidad sobre el objeto puede mejorar en global. El contenido de ácido ascórbico preferiblemente está en el rango de 5 a 5.000 ppm, y más preferiblemente en el rango de 20 a 200 ppm. Cuando el contenido es inferior a 5 ppm, el efecto no se exhibe de forma significativa, mientras que la deposición de zirconio puede verse inhibida cuando el contenido excede las 5.000 ppm.

30 Cuando se incluye el agente quelante, su contenido preferiblemente es de 0,5 a 10 veces la concentración de la concentración total de otros iones metálicos excepto para el zirconio, tal como iones de estaño e iones de cobre. Cuando la concentración es inferior a 0,5 veces, no se puede exhibir el efecto pretendido, mientras que una concentración que excede las 10 veces puede influir de forma negativa en la formación de la película de recubrimiento.

35 El líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede contener además un agente de prevención de la oxidación nitrogenado, de azufre y/o fenólico. El agente de prevención de la oxidación puede inhibir la corrosión mediante la formación de una película de recubrimiento anti-corrosión sobre la superficie metálica. Como agente de prevención de la oxidación nitrogenada, de azufre o fenólico, se puede usar al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidroquinona, etilenurea, quinolinol, tiourea, benzotriazol, y una sal de los mismos. El uso de un agente de prevención de la oxidación nitrogenado, de azufre o fenólico en un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención conduce a la formación uniforme de la película de óxido metálico, tal como óxido de zirconio, óxido de estaño y similares, sobre la superficie del objeto mediante el tratamiento de conversión química, con lo que se puede mejorar la eficacia del recubrimiento y la resistencia a la corrosión. Aunque el mecanismo no está claro, se concibe la siguiente explicación.

40 Es decir, puesto que existen productos de segregación de sílice y similares sobre la superficie de la placa que dan lugar a una composición superficial no uniforme, puede haber presente una porción que tenga la película de recubrimiento de conversión formada por grabado en el tratamiento de conversión química, y una porción sin formación de la película de recubrimiento de conversión debido a un comportamiento de grabado diferente, por lo que hay presente óxido de hierro. El agente nitrogenado, de azufre o fenólico de prevención de la oxidación mejora las propiedades primarias de prevención de la oxidación a través de la absorción de la porción sin formación de la película de recubrimiento de conversión en el tratamiento de conversión química para cubrir la interfase metálica. Por consiguiente, se especula que se puede mejorar la eficacia de recubrimiento, la resistencia a la corrosión del objeto después del tratamiento de conversión química.

Adicionalmente, cuando el cobre se deposita de forma excesiva en la película de recubrimiento de conversión, dicho cobre puede actuar como un punto de base de cátodo para formar una película de recubrimiento de conversión no uniforme eléctricamente. Sin embargo, permitiendo que se adsorba el agente de prevención de la oxidación sobre la porción donde se depositó una cantidad excesiva de cobre, es de esperar que se favorezca una mejora de la resistencia a la corrosión por la obtención de una propiedad de recubrimiento por electrodeposición uniforme sobre el objeto tras el tratamiento de conversión química.

El contenido del agente de prevención de la corrosión nitrogenado, de azufre y/o fenólico preferiblemente está en el rango de 0,1 a 10.000 ppm, y más preferiblemente en el rango de 1 a 1.000 ppm. Cuando el contenido es inferior a 0,1 ppm, el efecto no se exhibe de forma significativa, mientras que la deposición de zirconio se puede ver inhibida cuando el contenido excede las 10.000 ppm.

El líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede contener además iones de aluminio y/o iones de indio. Puesto que estos cationes tienen funciones similares a las de los iones de estaño, pueden usarse en combinación cuando el uso de los iones de estaño por sí solos no puede exhibir el efecto. Entre ellos, el aluminio es más preferido. El contenido de iones de aluminio y/o de iones de indio preferiblemente está en el rango de 10 a 1.000 ppm, más preferiblemente en el rango de 50 a 500 ppm, y aún más preferiblemente en el rango de 100 a 300 ppm. La cantidad de iones de aluminio y de iones de indio puede ser a una concentración que contabilice, por ejemplo, de 2 a 1.000% de la concentración de iones de zirconio. Los ejemplos de líquidos de tratamiento para superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluyen, por ejemplo, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de zirconio, iones de estaño e iones de aluminio. Además pueden contener flúor, tal como se ha descrito antes, y también pueden contener el compuesto de poliamina descrito después.

El líquido para tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede contener varios cationes además de los componentes mencionados anteriormente. Los ejemplos de cationes incluyen magnesio, zinc, calcio, galio, hierro, manganeso, níquel, cobalto, plata, y otros similares. Adicionalmente, existen cationes y aniones que derivan de una base o un ácido añadido para ajustar el pH, o que están incluidos como contraión de los componentes mencionados anteriormente.

El líquido para tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede ser producido colocando cada uno de los componentes del mismo, y/o un compuesto que los contenga, en agua, seguido de mezclado.

Los ejemplos del componente precursor de iones de zirconio incluyen ácido fluorozircónico, sales de ácido fluorozircónico tales como fluorozirconato potásico y fluorozirconato amónico, fluoruro de zirconio, óxido de zirconio, óxido de zirconio coloidal, nitrato de zirconilo, carbonato de zirconio, y similares.

Los ejemplos del compuesto precursor de iones de estaño incluyen sulfato de estaño, acetato de estaño, fluoruro de estaño, cloruro de estaño, nitrato de estaño, y otros similares. Por otro lado, como compuesto precursor de iones de flúor, se pueden mencionar fluoruros tales como ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio, ácido fluobórico, hidrógeno fluoruro de amonio, fluoruro de sodio, hidrógeno fluoruro de sodio, y otros similares. Adicionalmente, también se puede usar un fluoruro complejo como precursor, y los ejemplos del mismo incluyen sales de ácido hexafluorosilícico, específicamente, ácido hidrofurosilícico, hidrofurosilicato de zinc, hidrofurosilicato de manganeso, hidrofurosilicato de magnesio, hidrofurosilicato de níquel, hidrofurosilicato de hierro, hidrofurosilicato de calcio, y otros similares. Adicionalmente, también es aceptable un compuesto que sea precursor de iones de zirconio y que sea un fluoruro complejo. Además, se pueden mencionar acetato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre y similares, como compuestos precursores de iones de cobre; nitrato de aluminio, fluoruro de aluminio y similares como compuesto precursor de iones de aluminio; y nitrato de indio, cloruro de indio y similares como compuesto precursor de iones de indio, respectivamente.

Tras mezclar estos componentes, el líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede regularse para presentar un valor predeterminado de pH usando un compuesto ácido tal como ácido nítrico o ácido sulfúrico, y un compuesto básico tal como hidróxido sódico, hidróxido potásico o amoníaco. El método de tratamiento de la superficie metálica de la presente invención incluye una etapa para someter a un material de base metálica a un tratamiento superficial usando el líquido de tratamiento de superficies metálicas descrito anteriormente.

El material de base metálica no está limitado de forma particular, siempre que pueda ser electrodepositado catiónicamente, y como ejemplos se incluyen materiales de base metálica férricos, materiales de base metálica basados en aluminio, materiales de base metálica basados en zinc, y otros similares.

Los ejemplos de material de base metálica basado en hierro incluyen placas de acero conformadas en frío, placas de acero conformadas en caliente, placas de acero suave, placas de acero de alta resistencia, y similares. Además, los ejemplos de material de base metálica basado en aluminio incluyen aleaciones de aluminio de la serie 5.000, aleaciones de aluminio de la serie 6.000, y placas de acero recubiertas de aluminio tratadas mediante

- electrodeposición basada en aluminio, inmersión en caliente o deposición en placa en fase vapor. Adicionalmente, los ejemplos de material de base metálica basado en zinc incluyen placas de acero recubiertas de zinc o de una aleación basada en zinc tratadas mediante electrodeposición basada en zinc, inmersión en caliente o deposición en placa en fase vapor, tales como placas de acero recubiertas de zinc, placas de acero recubiertas de zinc-níquel, placas de acero recubiertas de zinc-titanio, placas de acero recubiertas de zinc-magnesio, placas de acero recubiertas de zinc-manganeso, y similares. Existe una variedad de grados de placas de acero de alta resistencia dependiendo de la resistencia y del método de fabricación, y los ejemplos incluyen JSC400J, JSC440P, JSC440W, JSC590R, JSC590T, JSC590T, JSC590Y, JSC780T, JSC780Y, JSC980Y, JSC119Y, y similares.
- Los materiales de base metálica que incluyen una combinación de múltiples tipos de metales, tales como metales basados en hierro, en aluminio, en zinc, y similares (que incluyen las áreas de unión y las áreas de contacto de diferentes tipos de metales) pueden aplicarse simultáneamente como material de base metálica.
- La etapa de tratamiento superficial puede llevarse a cabo poniendo en contacto el líquido de tratamiento de superficie metálica con el material de base metálica. Los ejemplos específicos del método incluyen un método de inmersión, un método de pulverización, un método de recubrimiento por rodillos, un método de vertido, y similares.
- La temperatura de tratamiento en la etapa de tratamiento superficial preferiblemente entra en el intervalo de 20 a 70°C. Cuando la temperatura es inferior a 20°C, es posible producir un fallo en la formación de una película de recubrimiento suficiente, mientras que no se puede esperar el correspondiente efecto a una temperatura por encima de 70°C. El límite inferior y el límite superior más preferiblemente son 30°C y 50°C, respectivamente.
- El periodo de tiempo de tratamiento en la etapa de tratamiento superficial preferiblemente es de 2 a 1100 segundos. Cuando el periodo de tiempo es inferior a 2 segundos, no se puede obtener una cantidad suficiente de película de recubrimiento, mientras que no se puede esperar el efecto correspondiente incluso aunque sea mayor a 1100 segundos. El límite inferior y el límite superior aún más preferiblemente son 30 segundos y 120 segundos, respectivamente. De este modo, se forma una película de recubrimiento sobre el material de base metálica.
- El material de base metálica tratado superficialmente de la presente invención se obtiene mediante el método de tratamiento superficial descrito anteriormente. Sobre la superficie del material de base metálica se forma una película de recubrimiento que contiene zirconio y estaño. La proporción elemental de zirconio/estaño en la película de recubrimiento está preferiblemente en el rango de 1/10 a 10/1 en base másica. Cuando la proporción está fuera de este rango, puede que no se alcance el resultado pretendido.
- El contenido de zirconio en la película de recubrimiento preferiblemente no es inferior a 10 mg/m² en el caso de materiales de base metálica basados en hierro. Cuando el contenido es inferior a 10 mg/m², puede que no se alcancen unas propiedades de anti-corrosión suficientes. Más preferiblemente, el contenido no es inferior a 20 mg/m², y aún más preferiblemente no es inferior a 30 mg/m². Aunque el límite superior no se define específicamente, una cantidad demasiado grande de película de recubrimiento puede conducir a un aumento de la probabilidad de generación de grietas en la película de recubrimiento de prevención de la oxidación, y puede dificultar la obtención de una película de recubrimiento uniforme. A este respecto, el contenido de zirconio en la película de recubrimiento preferiblemente no es superior a 1 g/m², y más preferiblemente no es superior a 800 mg/m².
- Cuando la película de recubrimiento se forma usando el líquido de tratamiento superficial que contiene iones de cobre, el contenido de cobre en la película de recubrimiento preferiblemente no es inferior a 0,5 mg/m² a fin de alcanzar el efecto pretendido.
- El método de recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluye una etapa de someter a un material de base metálica a un tratamiento superficial usando el líquido de tratamiento de superficies metálicas descrito anteriormente, y una etapa de someter el material de base metálica tratado superficialmente a un recubrimiento por electrodeposición catiónica.
- La etapa de tratamiento superficial del recubrimiento por electrodeposición catiónica mencionado anteriormente es la misma que la etapa de tratamiento del método de tratamiento superficial descrito anteriormente. El material de base metálica tratado superficialmente obtenido en la etapa de tratamiento superficial puede ser sometido a la etapa de recubrimiento por electrodeposición catiónica directamente o tras lavado.
- En la etapa de recubrimiento por electrodeposición catiónica, el material de base metálica tratado superficialmente es sometido al recubrimiento por electrodeposición catiónica. En el recubrimiento por electrodeposición catiónica, el material de base metálica tratado superficialmente es sumergido en una disolución de recubrimiento por electrodeposición catiónica, y se aplica a la misma un voltaje de 50 a 450 V usándola como cátodo durante un determinado periodo de tiempo. Aunque el periodo de tiempo de aplicación del voltaje puede variar dependiendo de las condiciones de la electrodeposición, generalmente es de 2 a 4 minutos.
- Como disolución de recubrimiento por electrodeposición catiónica, se puede usar una bien conocida de forma general. Específicamente, dichas disoluciones de recubrimiento generales se preparan mezclando: un aglomerante cationizado mediante la adición de aminas o sulfuros a un grupo epoxi portado por una resina epoxi o una resina

acrílica, seguido de la adición a la misma de un ácido neutralizante tal como ácido acético; isocianato de bloque como agente de curado; y una pasta dispersante de pigmentos que incluye un pigmento de prevención de la oxidación disperso en una resina.

5 Tras completar la etapa de recubrimiento por electrodeposición catiónica, se puede obtener una película recubierta endurecida mediante cocción a una temperatura predeterminada, directamente o tras lavado con agua. Aunque las condiciones de cocción pueden variar dependiendo del tipo de disolución de recubrimiento por electrodeposición catiónica usada, habitualmente la cocción se puede llevar a cabo en el rango de 120 a 160°C, y preferiblemente en el rango de 140 a 220°C. El periodo de tiempo de cocción puede ser de 10 a 30 minutos. El material de base metálica recubierto mediante electrodeposición catiónica resultante también está considerado como un aspecto de la presente invención.

Ejemplos

Ejemplo de Producción 1: Producción de condensado de hidrólisis de aminosilano, Parte 1

15 Como aminosilano, se añadieron 5 partes en masa de KBE603 (3-aminopropiltrietoxisilano, concentración efectiva: 100%, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) gota a gota usando un embudo de goteo a un disolvente mixto (temperatura de disolvente: 25°C) que contenía 47,5 partes en masa de agua desionizada y 47,5 partes en masa de alcohol isopropílico, a lo largo de 60 minutos hasta un estado homogéneo, a continuación se dejó reaccionar en atmósfera de nitrógeno a 25°C durante 24 horas. Después la disolución de reacción fue sometida a presión reducida para permitir la evaporación del alcohol isopropílico, y se añadió más agua desionizada a la misma, mediante lo cual se obtuvo un condensado de hidrólisis de aminosilano que incluye un 5% del ingrediente activo.

20 Ejemplo de Producción 2: Producción de condensado de hidrólisis de aminosilano, Parte 2

De un modo similar al Ejemplo de Producción 1, excepto en que las cantidades fueron cambiadas a 20 partes en masa de KBE603, 40 partes en masa de agua desionizada, y 40 partes en masa de alcohol isopropílico, se obtuvo un condensado de hidrólisis de aminosilano que incluía un 20% del ingrediente activo.

Ejemplo 1 – como ejemplo comparativo

25 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica del siguiente modo: se mezcla una disolución acuosa al 40% de ácido zircónico como fuente de iones de zirconio, sulfato de estaño como fuente de iones de estaño y ácido fluorhídrico; se diluye la mezcla de tal modo que se obtenga una concentración de iones de zirconio de 500 ppm, y una concentración de iones de estaño de 30 ppm; y se ajusta el pH a 3,5 con ácido nítrico e hidróxido sódico. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor tras ajustar el pH de dicho líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 2 – como ejemplo comparativo

35 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que se añadió más condensado de hidrólisis del aminosilano obtenido en el Ejemplo de Producción 1 para alcanzar las 200 ppm; se cambió el sulfato de estaño por acetato de estaño para alcanzar una concentración final de iones de estaño de 10 ppm; y el pH se ajustó a 2,75. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor tras ajustar el pH de dicho líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 3 – como ejemplo comparativo

40 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que se añade además la polialilamina "PAA-H-10C" (nombre comercial, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.) hasta una concentración de 25 ppm; se cambió la concentración de iones de zirconio a 250 ppm; y se ajustó el pH a 3,0. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor en dicho líquido de tratamiento reveló un valor de 5 ppm.

45 Ejemplo 4 – como ejemplo comparativo

50 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que se añade además nitrato de cobre hasta alcanzar una concentración de iones de cobre de 10 ppm; se cambió la concentración de iones de estaño a 10 ppm; y se ajustó el pH a 3,0. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor en dicho líquido de tratamiento reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 5 – como ejemplo comparativo

5 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 4, excepto en que se añadió además el condensado de hidrólisis de aminosilano obtenido en el Ejemplo de Producción 2 para alcanzar una concentración de 200 ppm; y se cambió la concentración de iones de estaño a 30 ppm. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor en dicho líquido de tratamiento reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 6 – como ejemplo comparativo

10 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 2, excepto en que se añadió además nitrato de aluminio para alcanzar una concentración de iones de aluminio de 200 ppm; y se cambió el sulfato de estaño por acetato de estaño hasta una concentración final de iones de estaño de 30 ppm. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor tras ajustar el pH de dicho líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplos 7 y 8 – como ejemplos comparativos

15 Se obtuvieron líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 6, excepto en que el pH se ajustó a 3,5 y 4,0. La concentración de iones de flúor libres medida usando un medidor de iones de flúor tras ajustar el pH de dichos líquidos de tratamiento a 3,0 se muestra en la Tabla 1.

Ejemplos 9 a 16 – como ejemplos comparativos

20 Se obtuvieron líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 7, excepto en que la cantidad de disolución acuosa de ácido zircónico al 40%, de sulfato de estaño y de nitrato de aluminio se cambió para dar lugar a una concentración de iones de zirconio, una concentración de iones de estaño y una concentración de iones de aluminio como las mostradas en la Tabla 1. La concentración de iones de flúor libres medida usando un medidor de iones de flúor tras ajustar el pH de dichos líquidos de tratamiento a 3,0 se muestra en la Tabla 1.

Ejemplo 17

25 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 2, excepto en que se añadió además nitrato de indio para alcanzar una concentración de iones de indio de 200 ppm; se cambió el sulfato de estaño por fluoruro de estaño hasta alcanzar una concentración de iones de estaño de 30 ppm; y se ajustó el pH a 3,5. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor tras ajustar el pH de dicho líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 18

30 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 2, excepto en que se añadió además ácido dietilentríamino pentaacético (DTPA) como agente quelante hasta una concentración de 100 ppm; se cambió el acetato de estaño a sulfato de estaño, cambiando con ello la concentración de iones de estaño a 30 ppm; y además se cambió la concentración de iones de zirconio a 1.000 ppm. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor tras ajustar el pH de dicho líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 10 ppm.

Ejemplo 19 – como ejemplo comparativo

40 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 2, excepto en que se añadió además nitrato sódico hasta una concentración de iones de sodio de 5.000 ppm; y la concentración de iones de estaño se cambió a 30 ppm. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor tras ajustar el pH de dicho líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 20

45 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 5, excepto en que se añadió además glicina como agente quelante y nitrato de cobre hasta una concentración final de 50 ppm y una concentración de iones cobre de 10 ppm, respectivamente; y la concentración de poliamina se cambió a 100 ppm. La medición de la concentración de iones de flúor libres usando un medidor de iones de flúor en dicho líquido de tratamiento reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplos 21 a 31 – como ejemplos comparativos

5 Se obtuvieron líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que se añade la poliamina descrita en la Tabla 1 en una cantidad especificada; y la concentración del otro componente se cambió como se indica en la Tabla 1. La concentración de iones de flúor libres medida usando un medidor de iones de flúor en dichos líquidos de tratamiento en condiciones de pH 3,0 se muestran juntas en la Tabla 1.

Ejemplos 32 a 50

10 Se obtuvieron líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que el ácido sulfónico descrito en la Tabla 2 se añadió en una cantidad especificada; y se cambió la poliamina y el otro componente tal como se muestra en la Tabla 2. Las concentraciones de iones de flúor libres medidas usando un medidor de iones de flúor en dichos líquidos de tratamiento en una condición de pH 3,0 se muestran agrupadas en la Tabla 2. En la Tabla 2, el condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído usado fue DEMOL NL, fabricado por Kao Corporation; el alquilnaftalenosulfonato fue PELEX NBL, fabricado por Kao Corporation; y el poliestirensulfonato fue P-NASS-1, fabricado por Tosoh Corporation.

Ejemplo 51

20 Se obtuvo el líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que se añadió ácido ascórbico tal como se describe en la Tabla 3 en una cantidad especificada; y se cambió la poliamina y el otro componente tal como se muestra en la Tabla 3. La concentración de iones de flúor libres medida usando un medidor de iones de flúor en dicho líquido de tratamiento en una condición de pH 3,0 se muestra en la Tabla 3.

Ejemplos 52 a 59 – como ejemplos comparativos

25 Se obtuvieron líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que se añadió el agente oxidante descrito en la Tabla 3 en una cantidad especificada; y se cambió la poliamina y el otro componente como se muestra en la Tabla 3. Las concentraciones de iones de flúor libres medidas usando un medidor de iones de flúor en dichos líquidos de tratamiento en una condición de pH 3,0 se muestran agrupadas en la Tabla 3.

Ejemplos 60 a 74 – de los cuales los Ejemplos 66 y 74 son ejemplos comparativos

30 Se obtuvieron líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que se añadió el agente de prevención de la oxidación basado en nitrógeno, el agente de prevención de la oxidación basado en azufre, o el agente de prevención de la oxidación basado en fenol, descritos en la Tabla 3, en una cantidad especificada; y se cambió la poliamina y el otro componente como se muestra en la Tabla 3. Las concentraciones de iones de flúor libres medidas usando un medidor de iones de flúor en dichos líquidos de tratamiento en una condición de pH 3,0 se muestran agrupadas en la Tabla 3.

Ejemplos 75 a 77 – de los cuales el Ejemplo 75 es un ejemplo comparativo

40 Se obtuvieron líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de una forma similar a la del Ejemplo 1, excepto en que en lugar de una placa de acero conformada en frío (SPC) se usó una placa de acero de alta resistencia como placa de base objetivo; y la poliamina y el otro componente descrito en la Tabla 3 fueron cambiados como se muestra en la Tabla 3. Las concentraciones de iones de flúor libres medidas usando un medidor de iones de flúor en dichos líquidos de tratamiento en una condición de pH 3,0 se muestran agrupadas en la Tabla 3.

Ejemplos 78 a 106 – de los cuales los Ejemplos 78 a 91, 94 y 96 a 106 son ejemplos comparativos

45 Con respecto a los Ejemplos 2, 3 y 5 a 31, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica fueron obtenidos de una forma similar a la de cada Ejemplo, excepto que no se añadió poliamina. Las concentraciones de iones de flúor libres medidas usando un medido de iones de flúor tras ajustar el pH de los líquidos de tratamiento a 3,0 se muestran en la Tabla 4.

Ejemplos Comparativos 1 a 6: Preparación de un líquido de tratamiento de superficies metálicas comparativo

50 Según la descripción de la Tabla 1 y de la Tabla 3 se obtuvieron líquidos de tratamiento de superficies metálicas comparativos, respectivamente, en base a los Ejemplos mencionados. Los líquidos de tratamiento de superficies metálicas resultantes se muestran en la Tabla 1 y en la Tabla 3.

Tabla 1

	Concentración de Zr (ppm)	Compuesto precursor de iones de estaño	Concentración de Sn (ppm)	Relación Sn/Zr	pH	Componente añadido (Concentración en paréntesis (ppm))		Concentración de iones flúor libres
						Compuesto de poliamina	Otros	
Ejemplo 1*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	ausente		5
Ejemplo 2*	500	Sulfato de estaño	10	0,02	2,75	Ejemplo de producción 1 (200)		5
Ejemplo 3*	250	Sulfato de estaño	30	0,12	3	Poli alilamina (25)		5
Ejemplo 4*	500	Sulfato de estaño	10	0,02	3	ausente	Nitrato de cobre (10)	5
Ejemplo 5*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3	Ejemplo de producción 2 (200)	Nitrato de cobre (10)	5
Ejemplo 6*	500	Acetato de estaño	30	0,06	2,75	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 7*	500	Acetato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 8*	500	Acetato de estaño	30	0,06	4	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 9*	1000	Acetato de estaño	30	0,03	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (200)	7
Ejemplo 10*	500	Acetato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 11*	500	Acetato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (1000)	5
Ejemplo 12*	500	Acetato de estaño	10	0,02	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (500)	5
Ejemplo 13*	500	Acetato de estaño	200	0,4	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (500)	5
Ejemplo 14*	200	Acetato de estaño	10	0,05	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (200)	7
Ejemplo 15*	200	Acetato de estaño	30	0,15	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 16*	200	Acetato de estaño	70	0,35	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (200)	5

	Concentración de Zr (ppm)	Compuesto precursor de iones de estaño	Concentración de Sn (ppm)	Relación Sn/Zr	pH	Componente añadido (Concentración en paréntesis (ppm))		Concentración de iones flúor libres
						Compuesto de poliamina	Otros	
Ejemplo 17*	500	Fluoruro de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de indio (50)	5
Ejemplo 18*	1000	Sulfato de estaño	30	0,03	2,75	Ejemplo de producción 1 (200)	DTPA (100)	10
Ejemplo 19*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	2,75	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de sodio (5000)	5
Ejemplo 20	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3	Ejemplo de producción 2 (100)	Sulfato de cobre (10), glicina (50)	5
Ejemplo 21*	20	Sulfato de estaño	5	0,25	3	Ejemplo de producción 1 (10)		2
Ejemplo 22*	500	Sulfato de estaño	20	0,04	2	Ejemplo de producción 1 (200)		1
Ejemplo 23*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	5,5	Ejemplo de producción 1 (200)		20
Ejemplo 24*	5000	Sulfato de estaño	25	0,005	3	Ejemplo de producción 1 (2000)		10
Ejemplo 25*	50	Sulfato de estaño	10	0,2	3	Ejemplo de producción 2 (50)		3
Ejemplo 26*	50	Sulfato de estaño	50	1	3	Ejemplo de producción 2 (25)		1
Ejemplo 27*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3	Ejemplo de producción 1 (50)		0
Ejemplo 28*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	2,75	Ejemplo de producción 2 (50)		0,1
Ejemplo 29*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	2,75	Ejemplo de producción 2 (50)		0,6
Ejemplo 30*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	4	Ejemplo de producción 1 (200)		20
Ejemplo 31*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	4,5	Ejemplo de producción 1 (200)		50
Ejemplo Comparativo 1	500	ausente	0	0	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)		7

	Concentración de Zr (ppm)	Compuesto precursor de iones de estaño	Concentración de Sn (ppm)	Relación Sn/Zr	pH	Componente añadido (Concentración en paréntesis (ppm))		Concentración de iones flúor libres
						Compuesto de poliamina	Otros	
Ejemplo Comparativo 2	500	ausente	0	0	3	Ejemplo de producción 1 (200)	Nitrato de aluminio (500)	5
Ejemplo Comparativo 3	50	ausente	0	0	3,5	Ejemplo de producción 1 (200)		5
Ejemplo Comparativo 4	500	Sulfato de estaño	250	0,5	1	Ejemplo de producción 1 (200)		5
Ejemplo Comparativo 5	500	Sulfato de estaño	250	0,5	8	Ejemplo de producción 1 (200)		5

*Ahora Ejemplos Comparativos también.

Tabla 2

	Concentración de Zr (ppm)	Compuesto precursor de iones de estaño	Concentración de Sn (ppm)	Relación Sn/Zr	pH	Componente añadido (Concentración en paréntesis (ppm))			Concentración de iones flúor libres
						Compuestos de poliamina	Otro metal	Otros	
Ejemplo 32	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)		Taurina (100)	5
Ejemplo 33	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)		Ácido metanosulfónico (100)	5
Ejemplo 34	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)		Ácido isetiónico (100)	5
Ejemplo 35	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)		Naftalenosulfonato sódico (100)	5
Ejemplo 36	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)		Amino naftalenodisulfonato sódico (100)	5
Ejemplo 37	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)		Ácido sulfosalicílico (100)	5
Ejemplo 38	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)		Condensado de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído (100)	5

	Concentración de Zr (ppm)	Compuesto precursor de iones de estaño	Concentración de Sn (ppm)	Relación Sn/Zr	pH	Componente añadido (Concentración en paréntesis (ppm))			Concentración de iones flúor libres
						Compuestos de poliamina	Otro metal	Otros	
Ejemplo 39	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)		Alquinoxaleno sulfonato sódico (100)	5
Ejemplo 40	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	Nitrato de cobre (10)	Taurina (100)	5
Ejemplo 41	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Taurina (100)	5
Ejemplo 42	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	Ácido metanosulfónico (100)	5
Ejemplo 43	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Ácido isetiónico (100)	5
Ejemplo 44	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	Naftaleno sulfonato sódico (100)	5
Ejemplo 45	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Aminonaftaleno-disulfonato sódico (100)	5
Ejemplo 46	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	Ácido sulfosalicílico (100)	5
Ejemplo 47	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Condensado de ácido naftaleno sulfónico-formaldehído (100)	5
Ejemplo 48	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	Alquinoxaleno sulfonato sódico (100)	5
Ejemplo 49	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Estirenosulfonato sódico (100)	5
Ejemplo 50	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	Poliestiren sulfonato sódico (100)	5

Tabla 3

	Concentración de Zr (ppm)	Compuesto precursor de iones de estaño	Concentración de Sn (ppm)	Relación Sn/Zr	pH	Componente añadido (Concentración en paréntesis (ppm))			Concentración de iones flúor libres
						Compuestos de poliamina	Otro metal	Otros	
Ejemplo 51	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Ascorbato sódico (50)	5
Ejemplo 52	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Nitrato sódico (10000)	5
Ejemplo 53*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Peróxido de hidrógeno (10)	5
Ejemplo 54*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Nitrato sódico (50)	5
Ejemplo 55*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Bromato sódico (100)	5
Ejemplo 56*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Nitrato sódico (10000)	5
Ejemplo 57*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	Peróxido de hidrógeno (10)	5
Ejemplo 58*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Nitrato sódico (50)	5
Ejemplo 59*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	Bromato sódico (100)	5
Ejemplo 60	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Hidroquinona (100)	5
Ejemplo 61	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Etilen urea (100)	5
Ejemplo 62	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Quinolínol (100)	5
Ejemplo 63	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Tiourea (100)	5
Ejemplo 64	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Benzotriazol (100)	5
Ejemplo 65	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	Mercaptobenzotriazol (100)	5

	Concentración de Zr (ppm)	Compuesto precursor de iones de estaño	Concentración de Sn (ppm)	Relación Sn/Zr	pH	Componente añadido (Concentración en paréntesis (ppm))			Concentración de iones flúor libres
						Compuestos de poliamina	Otro metal	Otros	
Ejemplo 66*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-	KBM803 (100)	5
Ejemplo 67	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	Nitrato de cobre (10)	Benzotriazol (100)	5
Ejemplo 68	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Hydroquinona (100)	5
Ejemplo 69	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Etilen urea (100)	5
Ejemplo 70	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Quinolol (100)	5
Ejemplo 71	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Tiourea (100)	5
Ejemplo 72	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Benzotriazol (100)	5
Ejemplo 73	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	Mercaptobenzotriazol (100)	5
Ejemplo 74*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de cobre (10)	KBM803 (100)	5
Ejemplo 75*	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	Nitrato de cobre (10)	Nitrato sódico (10000)	5
Ejemplo 76	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	Nitrato de cobre (10)	Taurina (100)	5
Ejemplo 77	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	Nitrato de cobre (10)	Benzotriazol (100)	5
Ejemplo Comparativo 6	500	-	-	-	3,5	Ejemplo de Producción 1 (200)	-		5

*Ahora Ejemplos Comparativos también.

Tabla 4

	Concentración de Zr (ppm)	Compuesto precursor de iones de estaño	Concentración de Sn (ppm)	Relación Sn/Zr	pH	Componente añadido (Concentración en paréntesis (ppm))		Concentración de iones flúor libres
						Compuesto de poliamina	Otros	
Ejemplo 78 *	500	Sulfato de estaño	10	0,02	2,75	-		5
Ejemplo 79 *	250	Sulfato de estaño	30	0,12	3	-		5
Ejemplo 80 *	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3	-	Nitrato de cobre (10)	5
Ejemplo 81 *	500	Sulfato de estaño	30	0,06	2,75	-	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 82 *	500	Acetato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 83 *	500	Acetato de estaño	30	0,06	4	-	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 84 *	1000	Acetato de estaño	30	0,03	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	7
Ejemplo 85 *	500	Acetato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (500)	5
Ejemplo 86 *	500	Acetato de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de aluminio (1000)	5
Ejemplo 87 *	500	Acetato de estaño	10	0,02	3,5	-	Nitrato de aluminio (500)	5
Ejemplo 88 *	500	Acetato de estaño	200	0,4	3,5	-	Nitrato de aluminio (500)	5
Ejemplo 89 *	200	Acetato de estaño	10	0,05	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	7
Ejemplo 90 *	200	Acetato de estaño	30	0,15	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 91 *	200	Acetato de estaño	70	0,35	3,5	-	Nitrato de aluminio (200)	5
Ejemplo 92	500	Fluoruro de estaño	30	0,06	3,5	-	Nitrato de indio (50)	5
Ejemplo 93	1000	Sulfato de estaño	30	0,03	2,75	-	DTPA (100)	10
Ejemplo 94 *	500	Sulfato de estaño	30	0,06	2,75	-	Nitrato de sodio (5000)	5
Ejemplo 95	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3	-	Nitrato de cobre (10), glicina (50)	5
Ejemplo 96 *	20	Sulfato de estaño	5	0,25	3	-		2
Ejemplo 97 *	500	Sulfato de estaño	20	0,04	2	-		1
Ejemplo 98 *	500	Sulfato de estaño	30	0,06	5,5	-		20
Ejemplo 99 *	5000	Sulfato de estaño	25	0,005	3	-		10
Ejemplo 100 *	50	Sulfato de estaño	10	0,2	3	-		3
Ejemplo 101 *	50	Sulfato de estaño	50	1	3	-		1
Ejemplo 102 *	500	Sulfato de estaño	30	0,06	3	-		0

	Concentración de Zr (ppm)	Compuesto precursor de iones de estaño	Concentración de Sn (ppm)	Relación Sn/Zr	pH	Componente añadido (Concentración en paréntesis (ppm))		Concentración de iones flúor libres
						Compuesto de poliamina	Otros	
Ejemplo 103 *	500	Sulfato de estaño	30	0,06	2,75	-		0,1
Ejemplo 104 *	500	Sulfato de estaño	30	0,06	2,75	-		0,6
Ejemplo 105 *	500	Sulfato de estaño	30	0,06	4	-		20
Ejemplo 106 *	500	Sulfato de estaño	30	0,06	4,5	-		50

*Ahora Ejemplos Comparativos también.

Tratamiento superficial

5 Como materiales de base metálica, se proporcionó una placa de acero conformada en frío disponible comercialmente (SPC, fabricada por Nippon Test-panel Co., Ltd., 70 mm x 150 mm x 0,8 mm) para los Ejemplos 1 a 74, los Ejemplos 78 a 106 y los Ejemplos Comparativos 1 a 5, y se proporcionó una placa de acero de alta resistencia (70 mm x 150 mm x 1,0 mm) para los Ejemplos 75 a 77 y para el Ejemplo Comparativo 6. Dichas placas fueron sometidas a un tratamiento de desengrasado usando "SURFCLEANER EC92" (nombre comercial, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) como agente de tratamiento desengrasante alcalino a 40°C durante 2 minutos. Dicha placa fue sumergida y lavada en un baño de lavado en agua, y a continuación se lavó mediante pulverización de agua de grifo sobre la misma durante aproximadamente 30 segundos.

10 El material de base metálica después del tratamiento desengrasante fue sometido a un tratamiento superficial mediante inmersión en el líquido de tratamiento de superficies metálicas preparado en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos a 40°C durante 90 segundos. Sin embargo, el periodo de tiempo de tratamiento fue de 240 segundos y de 15 segundos, respectivamente, en los Ejemplos 21 y 22. Tras completar el tratamiento superficial, la placa se secó a 40°C durante 5 minutos, y así se obtuvo el material de base metálica tratado superficialmente. A
15 menos que se mencione específicamente, dicho material de base metálica tratado superficialmente se usó como placa de ensayo en la siguiente evaluación.

Medición del contenido elemental en la película de recubrimiento

El contenido de cada elemento incluido en la película de recubrimiento se midió usando un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X "XRF1700" fabricado por Shimadzu Corporation.

20 Prevención de la oxidación primaria

Tras sumergir la placa de ensayo en agua pura a 25°C durante 5 horas, se determinó visualmente el estado de generación de óxido.

- A: no se observa generación de óxido.
- B: se observa una ligera generación de óxido.
- 25 C: se identifica claramente la generación de óxido.

Observación de fango

30 Con 10 L de los líquidos de tratamiento superficial de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se sometieron 200 paneles de ensayo al tratamiento superficial y se realizó una evaluación de acuerdo a los siguientes estándares mediante observación visual, para determinar si el líquido de tratamiento superficial se volvía turbio debido a la generación de fango tras el lapso de 30 días a temperatura ambiente.

- A: líquido transparente.
- B: ligeramente turbio.
- C: turbio.
- D: generación de precipitado (fango).

35 Evaluación de la potencia de lanzamiento

40 La potencia de lanzamiento se evaluó de acuerdo a un "método de caja de cuatro placas" descrito en la Solicitud de Patente No examinada de Japón, Primera Publicación nº 2000-038525. Más específicamente, tal como se muestra en la Figura 1, se dispusieron las placas de ensayo 1 a 4 verticalmente en paralelo a intervalos de 20 mm para producir una caja 10 sellada con un aislante tal como una cinta adhesiva se paño en la parte inferior de ambas caras laterales y en la cara del fondo. Se proporcionaron agujeros de lanzamiento 5 con un diámetro de 8 mm por debajo de los materiales metálicos 1, 2 y 3, excepto para el material metálico 4.

45 Dicha caja 10 se sumergió en un recipiente de recubrimiento por electrodeposición 20 llenado con una disolución de recubrimiento por electrodeposición catiónica "POWERNICS 110" (nombre comercial, fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.). En este caso, la disolución de recubrimiento por electrodeposición catiónica entró en la caja 10 solo a través de los agujeros de lanzamiento 5.

50 Cada una de las placas de ensayo 1 a 4 fue conectada eléctricamente, manteniendo la agitación de la disolución de recubrimiento por electrodeposición con un agitador magnético, y se dispuso un contra electrodo 21 de tal modo que la distancia desde la placa de ensayo 1 fuera de 150 mm. Se aplicó voltaje con la placas de ensayo 1 a 4 como cátodos, y el contra electrodo 21 como ánodo para ejecutar el recubrimiento por electrodeposición catiónica. El recubrimiento se llevó a cabo elevando hasta el voltaje deseado (210 V y 160 V) a lo largo de 30 segundos desde el inicio de la aplicación, y manteniendo después el voltaje durante 150 segundos. La temperatura del baño en este proceso se reguló en 30°C.

Tras lavar cada una de las placas de ensayo 1 a 4 con agua tras el recubrimiento, fueron horneadas a 170°C durante 25 minutos, seguido de enfriamiento al aire. A continuación se evaluó la potencia de lanzamiento midiendo el espesor de película de la película recubierta formada en el lado A de la placa de ensayo 1, que es la más próxima al contra electrodo 21, y el espesor de película de la película recubierta formada sobre el lado G de la placa de ensayo 4, que es la más alejada del contra electrodo 21, para determinar una relación de espesor de película (lado G)/ espesor de película (lado A). Según se incrementa dicho valor, se puede decidir una mejor evaluación de la potencia de lanzamiento. El nivel aceptable no es inferior al 40%.

Voltaje de recubrimiento

Usando los líquidos de tratamiento superficial de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos, se sometieron placas de acero conformadas en frío y placas de acero recubiertas de zinc a un tratamiento superficial, mediante el cual se obtuvieron las placas de ensayo. Usando la disolución de recubrimiento por electrodeposición catiónica "POWERNICS 110" descrita anteriormente sobre dichas placas de ensayo, se determinó el voltaje requerido para obtener una película de recubrimiento por electrodeposición de 20 µm. A continuación se determinó la diferencia en el voltaje de recubrimiento requerido para obtener la película de recubrimiento por electrodeposición de 20 µm entre el caso en el que el material de base metálica era una placa de acero recubierta de zinc, y el caso de una placa de acero conformada en frío. Según se van haciendo más pequeñas las diferencias, se sugiere una superioridad como película de recubrimiento tratada superficialmente. Una diferencia no superior a 40 V es aceptable.

Se determinó el voltaje requerido para obtener una película de recubrimiento por electrodeposición de 20 µm de la siguiente manera. En condiciones de electrodeposición, el voltaje se elevó hasta un voltaje especificado a lo largo de 30 segundos, y después se mantuvo durante 150 segundos. Se midió el espesor de película resultante. Dicho procedimiento se llevó a cabo para 150 V, 200 V y 250 V. Por tanto, el voltaje para proporcionar un espesor de película de 20 µm fue derivado de la fórmula de la relación entre el voltaje determinado y el espesor de película.

Apariencia del recubrimiento

La placa de ensayo se sometió a un recubrimiento por electrodeposición catiónica, y se evaluó la apariencia de la película de recubrimiento por electrodeposición resultante según los siguientes estándares. Los resultados se muestran en las Tablas 5 a 8.

- A: se obtiene una película de recubrimiento uniforme.
- B: se obtiene una película de recubrimiento casi uniforme.
- C: se observa alguna falta de uniformidad en la película de recubrimiento.
- D: se observa no uniformidad de la película de recubrimiento.

Ensayo de adhesión secundaria (SDT)

Tras formar una película de recubrimiento por electrodeposición de 20 µm, se hicieron incisiones en las placas de ensayo para proporcionar dos líneas de corte paralelas que corrían longitudinalmente, con una profundidad suficiente para alcanzar el material de base metálica, y después de sumergieron en una disolución de cloruro sódico 5% en agua a 55°C durante 240 horas. Tras lavar con agua y secar al aire, se adhirió una cinta adhesiva "L-PACK LP-24" (nombre comercial, fabricado por Nichiban Co., Ltd.) a la porción que incluía los cortes. A continuación se despegó bruscamente la cinta adhesiva. Se midió la anchura máxima (en un lado) de recubrimiento adherido a las tiras de adhesivo despegadas.

- A: 0 mm.
- B: menos de 2 mm.
- C: al menos 2 mm y menos de 5 mm.
- D: no menos de 5 mm.

Ensayo de ciclo de corrosión (CCT)

Tras formar la película de recubrimiento por electrodeposición de 20 µm sobre la placa de ensayo, se selló el borde y la cara trasera con una cinta, proporcionando con ello cortes transversales que alcanzaron el material de base metálica. Se pulverizó de forma continua durante 2 horas una disolución de cloruro sódico al 5% en agua incubada a 35°C sobre dicha muestra en un aparato de pulverización de sales mantenido a 35°C, y con una humedad del 95%. Posteriormente, se secó en condiciones de 60°C y con una humedad del 20 al 30% durante 4 horas. Dicha secuencia de procedimientos repetida tres veces en 24 horas se definió como un ciclo, y se llevaron a cabo 200 ciclos. Después de eso se midió la anchura de la porción de hinchamiento de la película de recubrimiento (por ambos lados).

- A: menos de 6 mm.
- B: de al menos 6 mm a menos de 8 mm.
- C: de al menos 8 mm a menos de 10 mm.
- D: no menos de 10 mm.

Ensayo de pulverización de sal (SST)

- Tras formar la película de recubrimiento por electrodeposición de 20 μm sobre la placa de ensayo, se selló el borde y la cara anterior con una cinta, proporcionando de este modo cortes transversales que alcanzaron el material de base metálica. Se pulverizó de forma continua durante 840 horas una disolución de cloruro sódico al 5% en agua incubada a 35°C sobre dicha muestra en un aparato de pulverización de sales mantenido a 35°C, y con una humedad del 95%. Tras lavar con agua y secar al aire, se adhirió una cinta adhesiva "L-PACK LP-24" (nombre comercial, fabricado por Nichiban Co., Ltd.) sobre la porción que incluía los cortes. A continuación se despegó bruscamente la cinta adhesiva. Se midió la anchura máxima (en un lado) del recubrimiento adherido a la cinta adhesiva despegada.
- 5
- 10 A: menos de 2 mm.
B: de al menos 2 mm a menos de 5 mm.
C: no menos de 5 mm.

Los resultados de evaluación se resumen en las Tablas 5 a 8.

Tabla 5

	Contenido elemental				Prevención primaria de la corrosión	Observación de fango	Potencia de lanzamiento (%)		Diferencia en Voltaje de Recubrimiento (V)	Apariencia del Recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu			2-10V	160V					
Ejemplo 1*	45		22		A	B	60%	52%	30	A	-	B	A
Ejemplo 2*	51	3,3	13		A	B	57%	25%	40	B	A	B	A
Ejemplo 3*	44		24		A	B	57%	44%	40	A	B	B	A
Ejemplo 4*	55		16	8	A	B	58%	51%	40	A	A	A	A
Ejemplo 5*	46	6,2	27	11	A	B	61%	55%	20	A	A	A	A
Ejemplo 6*	42	3,5	19		A	B	57%	47%	40	A	A	B	A
Ejemplo 7*	56	3,7	15	-	A	B	53%	42%	30	B	A	B	A
Ejemplo 8*	62	4,1	12	-	A	C	51%	39%	30	B	A	B	A
Ejemplo 9*	41	2,3	16	-	A	B	53%	41%	30	B	B	B	A
Ejemplo 10*	72	2,4	15	-	A	C	54%	43%	30	B	A	B	A
Ejemplo 11*	62	2,4	15	-	A	C	53%	43%	30	B	B	B	A
Ejemplo 12*	75	3,2	10	-	A	C	49%	40%	30	B	A	A	A
Ejemplo 13*	32	2,1	31	-	A	B	59%	51%	20	B	B	B	A
Ejemplo 14*	52	2,5	12	-	A	B	58%	30%	40	B	A	B	A
Ejemplo 15*	38	2,3	18		A	B	59%	48%	20	B	B	B	A
Ejemplo 16*	31	2,1	23		A	B	62%	50%	20	B	B	B	A
Ejemplo 17*	55	3	22		A	B	59%	50%	20	A	A	B	A
Ejemplo 18*	51	3,3	19		A	A	56%	51%	30	A	B	B	A
Ejemplo 19*	44	2,5	23		A	B	56%	49%	30	A	A	B	A
Ejemplo 20*	48	4,8	22	6	A	A	58%	52%	20	A	B	A	A
Ejemplo 21*	28	1,8	21		A	B	52%	44%	30	B	B	B	A
Ejemplo 22*	63	4,2	28		A	B	55%	49%	30	B	B	B	A
Ejemplo 23*	44	2,9	26		A	B	60%	43%	30	B	B	B	A
Ejemplo 24*	77	5,1	31		A	B	52%	52%	20	B	A	A	A
Ejemplo 25*	34	2,6	26		A	B	51%	41%	30	B	B	B	A
Ejemplo 26*	42	2,6	27		A	B	62%	48%	20	B	B	B	A
Ejemplo 27*	38	2,7	18		A	B	52%	29%	40	B	B	B	A

	Contenido elemental				Prevención primaria de la corrosión	Observación de fango	Potencia de lanzamiento (%)		Diferencia en Voltaje de Recubrimiento (V)	Apariencia del Recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu			210V	160V					
Ejemplo 28*	38	3,5	21		A	B	53%	36%	30	B	B	A	
Ejemplo 29*	41	3	26		A	B	55%	42%	30	B	B	A	
Ejemplo 30*	44	3	22		A	B	58%	41%	30	B	A	A	
Ejemplo 31*	47	3,5	25		A	B	57%	48%	20	B	A	A	
Ejemplo Comparativo 1	52	3,5			B	B	21%	12%	80	C	C	A	
Ejemplo Comparativo 2	55	3,3			B	B	36%	15%	50	B	D	B	
Ejemplo Comparativo 3	5,2	0,1	38		A	B	60%	55%	30	B	D	C	
Ejemplo Comparativo 4	1,2	0,1	0,2		C	D	57%	45%	30	B	D	C	
Ejemplo Comparativo 5	0	0	0		C	-	38%	-	-	B	D	C	

*Ahora Ejemplos Comparativos también.

Tabla 6

	Contenido elemental				Prevención primaria de la corrosión	Observación de fango	Potencia de lanzamiento (%)		Diferencia en Voltaje de Recubrimiento (V)	Apariencia del Recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu			210V	160V					
Ejemplo 32	42	3,2	18		A	B	6900%	6100%	10	A	A	A	
Ejemplo 33	45	3,3	16		A	B	6200%	5700%	20	A	A	A	
Ejemplo 34	41	3	15		A	B	6200%	5500%	20	A	A	A	
Ejemplo 35	38	2,9	16		A	B	6400%	5100%	30	A	A	A	
Ejemplo 36	44	3,1	19		A	B	6100%	5300%	30	A	A	A	
Ejemplo 37	51	3,6	21		A	B	5900%	5200%	30	A	A	A	
Ejemplo 38	48	3,5	16		A	B	6000%	4700%	30	A	A	A	
Ejemplo 39	42	3,2	22		A	B	6000%	4600%	20	A	A	A	
Ejemplo 40	55	3,8	18	8	A	B	6900%	6200%	10	A	A	A	

	Contenido elemental				Prevención primaria de la corrosión	Observación de fango	Potencia de lanzamiento (%)		Diferencia en Voltaje de Recubrimiento (V)	Apariencia del Recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu			2-10V	160V					
Ejemplo 41	48		18	8	A	B	6800%	6500%	10	A	A	A	
Ejemplo 42	41		16		A	B	6500%	6000%	20	A	B	A	
Ejemplo 43	52		17	7	A	B	6500%	6000%	20	A	B	A	
Ejemplo 44	43		18		A	B	6200%	5500%	30	A	B	A	
Ejemplo 45	55		18	9	A	B	6000%	5500%	30	A	B	A	
Ejemplo 46	43		16		A	B	5900%	5300%	30	A	B	A	
Ejemplo 47	58		20	6	A	B	6100%	4900%	30	A	B	A	
Ejemplo 48	45		19		A	B	6200%	4700%	30	A	B	A	
Ejemplo 49	56		17	7	A	B	5800%	4400%	40	A	B	A	
Ejemplo 50	41		16		A	B	5800%	4500%	40	A	B	A	

Tabla 7

	Contenido elemental				Prevención primaria de la corrosión	Observación de fango	Potencia de lanzamiento (%)		Diferencia en Voltaje de Recubrimiento (V)	Apariencia del Recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu			2-10V	160V					
Ejemplo 51	91	5,7	19		A	B	6200%	5500%	30	A	A	A	
Ejemplo 52*	75	5,1	21		A	B	5700%	5000%	30	A	A	A	
Ejemplo 53*	81	5,3	18		A	B	5600%	5100%	30	A	A	A	
Ejemplo 54*	88	5,7	14		A	B	5900%	4700%	30	A	A	A	
Ejemplo 55*	72	4,8	17		A	B	6000%	5000%	30	A	A	A	
Ejemplo 56*	72		18	6	A	B	5900%	5100%	20	A	B	A	
Ejemplo 57*	85		21		A	B	5700%	4800%	30	A	B	A	
Ejemplo 58*	91		20	7	A	B	5900%	5100%	20	A	B	A	
Ejemplo 59*	94		18		A	B	6000%	5200%	30	A	B	A	
Ejemplo 60	44	3,2	15		A	B	6200%	5500%	30	A	A	A	
Ejemplo 61	46	3,1	19		A	B	6100%	5100%	30	A	A	A	
Ejemplo 62	49	3,6	18		A	B	6000%	5300%	30	A	A	A	
Ejemplo 63	38	3	20		A	B	6500%	5700%	20	A	A	A	

	Contenido elemental				Prevención primaria de la corrosión	Observación de fango	Potencia de lanzamiento (%)		Diferencia en Voltaje de Recubrimiento (V)	Apariencia del Recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu			210V	160V					
Ejemplo 64	44	3,2	16		A	B	6600%	5500%	20	A	A	A	
Ejemplo 65	41	3,5	17		A	B	6100%	5800%	20	A	A	A	
Ejemplo 66*	49	3,2	16		A	B	6200%	5500%	30	A	A	A	
Ejemplo 67	41	3,2	15	7	A	B	6800%	5900%	20	A	A	A	
Ejemplo 68	51		18	7	A	B	5900%	5300%	30	A	A	A	
Ejemplo 69	52		18	5	A	B	6300%	5100%	30	A	A	A	
Ejemplo 70	48		19	9	A	B	6100%	5300%	30	A	A	A	
Ejemplo 71	55		17	6	A	B	6500%	5500%	30	A	A	A	
Ejemplo 72	43		16	10	A	B	6200%	5800%	20	A	A	A	
Ejemplo 73	49	20	20	7	A	B	6600%	5400%	20	A	A	A	
Ejemplo 74*	52		17	5	A	B	6200%	5200%	30	A	A	A	
Ejemplo 75*	67	4,7	18		A	B	5900%	5200%	30	A	A	A	
Ejemplo 76	54	3,2	16		A	B	6200%	5800%	20	A	A	A	
Ejemplo 77	48	2,8	17		A	B	5900%	5000%	30	A	A	A	
Ejemplo Comparativo 6	58	4,2			B	B	2200%	1000%	80	C	D	B	

*Ahora Ejemplos Comparativos también.

Tabla 8

	Contenido elemental				Prevención primaria de la corrosión	Observación de fango	Potencia de lanzamiento (%)		Diferencia en Voltaje de Recubrimiento (V)	Apariencia del Recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu			210V	160V					
Ejemplo 78*	55		13		A	B	5900%	5000%	40	B	B	B	
Ejemplo 79*	44		24		A	B	5800%	2500%	40	B	B	B	
Ejemplo 80*	49		21		A	B	6900%	5500%	30	A	A	B	
Ejemplo 81*	45		18		A	B	5900%	5000%	20	A	A	B	
Ejemplo 82*	38		26		A	B	6000%	5000%	20	A	A	B	
Ejemplo 83*	45		9		A	B	5900%	5100%	20	A	A	B	

	Contenido elemental				Prevención primaria de la corrosión	Observación de fango	Potencia de lanzamiento (%)		Diferencia en Voltaje de Recubrimiento (V)	Apariencia del Recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu			2-10V	160V					
Ejemplo 84*	51		18		A	B	5800%	5200%	20	A	C	A	B
Ejemplo 85*	43		21		A	B	6000%	5400%	20	A	C	A	B
Ejemplo 86*	36		18		A	B	6100%	5300%	10	A	C	A	B
Ejemplo 87*	47		23		A	B	5900%	5100%	10	A	C	A	B
Ejemplo 88*	32		33		A	B	6000%	5300%	20	A	C	A	B
Ejemplo 89*	52		12		A	B	6100%	5300%	20	A	C	A	B
Ejemplo 90*	42		21		A	B	6000%	5100%	20	A	C	A	B
Ejemplo 91*	36		28		A	B	5900%	5300%	20	A	C	A	B
Ejemplo 92	50		22		A	B	6000%	5100%	30	A	C	B	B
Ejemplo 93	50		24		A	A	5500%	4800%	30	B	C	B	B
Ejemplo 94*	46		26		A	B	5800%	4900%	30	B	C	B	B
Ejemplo 95	46		15		A	A	6000%	5100%	20	A	C	A	B
Ejemplo 96*	30		21		A	B	5600%	4800%	40	B	C	B	B
Ejemplo 97*	65		26		A	B	5700%	4700%	30	A	C	B	B
Ejemplo 98*	42		19		A	B	5300%	5000%	30	A	C	B	B
Ejemplo 99*	72		21		A	B	5200%	4900%	30	A	C	B	B
Ejemplo 100*	33		10		A	B	5600%	3200%	40	B	C	B	B
Ejemplo 101*	43		22		A	B	5200%	5200%	20	A	C	B	B
Ejemplo 102*	40		24		A	B	5800%	4200%	20	A	C	B	B
Ejemplo 103*	43		16		A	B	5700%	4800%	30	B	C	B	B
Ejemplo 104*	41		17		A	B	5400%	3400%	30	A	C	B	B
Ejemplo 105*	40		21		A	B	5700%	3300%	30	A	C	B	B
Ejemplo 106*	40		11		A	B	5500%	4500%	30	A	C	B	B

*Ahora Ejemplos Comparativos también.

Aplicabilidad industrial

El líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención es aplicable a materiales de base metálica, tales como cuerpos y piezas de automóvil que van a ser sometidas a electrodeposición catiónica.

5

REIVINDICACIONES

1. Un líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica que comprende iones de zirconio e iones de estaño, y que tiene un pH de 1,5 a 6,5, en donde:
- 5 una concentración de iones de zirconio está en el intervalo de 10 a 10.000 ppm; y
una relación de concentraciones de los iones de estaño a los iones de zirconio está en el intervalo de 0,005 a 1 en base másica,
que comprende iones de flúor y:
- 10 A) un compuesto quelante, en donde el compuesto quelante se selecciona del grupo que consiste en aminoácido, ácido aminocarboxílico, ácido carboxílico aromático, ácido ascórbico y ácido sulfónico, en donde el ácido sulfónico se selecciona del grupo que consiste en ácido metanosulfónico, ácido isetiónico, taurina, ácido naftalenosulfónico, ácido aminonaftalenodisulfónico, ácido sulfosalicílico, un condensado de ácido naftalenosulfónico-formaldehído, ácido alquilnaftalenosulfónico, una sal de cualquiera de éstos y poliestirenosulfonato sódico; o
- 15 B) un agente de prevención de la corrosión nitrogenado, de azufre y/o fenólico, seleccionado del grupo que consiste en hidroquinona, etilenurea, quinolinol, tiourea, benzotriazol, una sal de cualquiera de éstos y mercaptobenzotiazol; o
- C) iones de indio,
- en donde la cantidad de iones de flúor libres a un pH de 3,0 está en el intervalo de 0,1 a 50 ppm.
- 20 2. El líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica según la reivindicación 1, que comprende el compuesto quelante A), que adicionalmente comprende un compuesto de poliamina e iones de cobre.
3. Un método de tratamiento de superficies metálicas que comprende una etapa de someter a un material de base metálica a un tratamiento superficial con el líquido de tratamiento de superficies metálicas para recubrimiento por electrodeposición catiónica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2.
- 25 4. El método de la reivindicación 3 que además comprende la etapa de: someter al material de base metálica tratado superficialmente a un recubrimiento por electrodeposición catiónica.
5. Un material de base metálica que comprende una película de recubrimiento formada mediante un tratamiento superficial obtenido mediante el método según la reivindicación 3.
- 30 6. El material de base metálica según la reivindicación 5, en donde la relación elemental de zirconio/estaño en base másica en la película de recubrimiento se encuentra en el intervalo de 1/10 a 10/1.
7. El material de base metálica según la reivindicación 5, recubierto adicionalmente mediante el método de la reivindicación 4.

Fig. 1

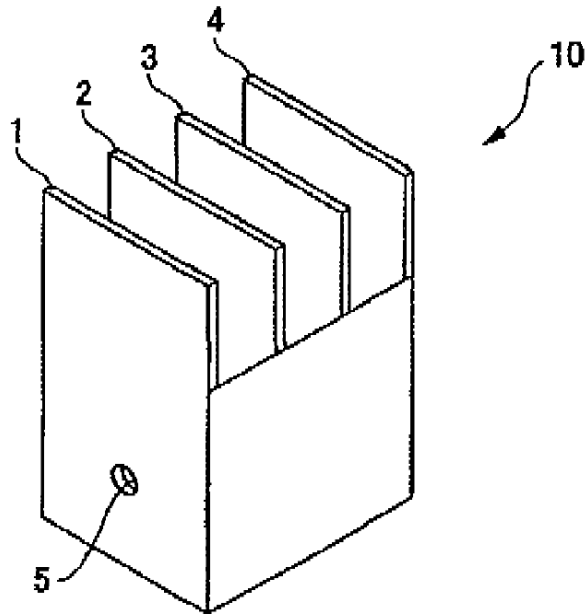


Fig. 2

