

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 921**

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)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2007 PCT/JP2007/074537**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.06.2008 WO08075739**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2007 E 07850972 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2110461**

54 Título: **Fluido de pretratamiento de superficies para el metal que se va a recubrir por electrodeposición catiónica**

30 Prioridad:

**20.12.2006 JP 2006343622**

**22.11.2007 JP 2007303745**

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

**28.03.2017**

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)**

**Trahener Strasse 3**

**60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**INBE, TOSHIO;**

**KAMEDA, HIROSHI y**

**KOLBERG, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 606 921 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 de superficies para el metal que se va a recubrir por electrodeposición catiónica

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un líquido de tratamiento de superficies metálicas, en particular, a un líquido de tratamiento de superficies metálicas adecuado para el recubrimiento por electrodeposición catiónica, y un método de tratamiento de superficies metálicas,

Antecedentes de la técnica

10 Con el fin de impartir propiedades anticorrosivas a diversos materiales de base metálica, hasta ahora se han llevado a cabo tratamientos de superficie. En particular, un tratamiento de fosfato de zinc se ha empleado por lo general en materiales de base metálica que constituyen los automóviles. Sin embargo, este tratamiento de fosfato de zinc tiene un problema en la generación de lodos como un subproducto. Por consiguiente, se ha demandado un tratamiento de superficies sin el uso de fosfato de zinc para una próxima generación, y un tratamiento de superficies con iones de circonio es uno de tales tratamientos (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1).

15 Mientras tanto, los materiales de base metálica que constituyen los automóviles y requieren altas propiedades anticorrosivas se someten a un recubrimiento por electrodeposición catiónica luego del tratamiento de superficies. El recubrimiento por electrodeposición catiónica se lleva a cabo sobre la base de que la película de recubrimiento obtenida por recubrimiento por electrodeposición catiónica tiene propiedades anticorrosivas superiores, y tiene una "potencia de proyección", que por lo general se menciona, que es una propiedad de permitir que las carrocerías de automóvil que tienen una forma complicada queden completamente recubiertas.

20 Sin embargo, recientemente se ha demostrado que cuando un material de base metálica que había sido tratado en su superficie con el ion de circonio se somete a recubrimiento por electrodeposición catiónica, puede haber un caso en el que la potencia de proyección no sea alcanzada de manera significativa de acuerdo con el tipo de la misma. En particular, esta tendencia se ha puesto de manifiesto que se marca en el caso de las placas de acero recubiertas en frío. En consecuencia, cuando se lleva a cabo el recubrimiento por electrodeposición catiónica, no se pueden alcanzar  
25 suficientes propiedades anticorrosivas a menos que se presente la potencia de proyección.

Documento de Patente 1: Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Primera Publicación Núm. 2004-218070. Composiciones similares a las de la presente solicitud se desvelan en las Patentes WO 2007/100065 AI, JP 2007-262577 A y WO 2008/076738 AI.

Descripción de la invención

30 Problemas a Resolver por la Invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un tratamiento de superficies con un ion de circonio que permite suficiente potencia de proyección y presenta propiedades anticorrosivas superiores, cuando de este modo el material de base metálica tratado en su superficie se somete a un recubrimiento por electrodeposición catiónica.

Medios para Resolver los Problemas

35 El objetivo se resuelve con un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que comprende iones de circonio, iones de cobre y otros iones metálicos, y tiene un pH de 1,5 a 6,5, en el que:

los otros iones metálicos son por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en iones de estaño, iones de indio, iones de aluminio, iones de niobio, iones de tántalo, iones de itrio y iones de cerio;

la concentración de los iones de circonio se encuentra en el intervalo de 10 a 10.000 ppm;

40 la relación de concentración de los iones de cobre a los iones de circonio se encuentra en el intervalo de 0,005 a 1 en una base de masa;

45 la relación de concentración de los otros iones metálicos a los iones de cobre se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1.000 en una base de masa, y que además comprende un condensado de hidrólisis del compuesto de aminosilano, que se ha obtenido por medio de la realización de la condensación por hidrólisis de un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo amino.

Además se pueden incluir un ion de flúor, y un compuesto de quelato. Cuando se incluye el ion de flúor, la cantidad de ion de flúor libre a un pH de 3,0 puede ser de 0,1 a 60 ppm.

50 El método de tratamiento de superficies metálicas de la presente invención incluye un paso de someter un material de base metálica a un tratamiento de superficies con el líquido de tratamiento de superficies metálicas mencionado con anterioridad. Una película de recubrimiento obtenida por medio del tratamiento de superficies se forma sobre el material

de base metálica tratado en su superficie de la presente invención. El método de recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluye un paso de someter un material de base metálica a un tratamiento de superficies con el líquido de tratamiento de superficies metálicas mencionado con anterioridad, y un paso de someter el material de base metálica tratado en su superficie a un recubrimiento por electrodeposición catiónica. El material de base metálica recubierto por la electrodeposición catiónica de la presente invención se obtiene por medio del método de recubrimiento mencionado con anterioridad.

#### Efectos de la invención

De acuerdo con el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención, se cree que la potencia de proyección se presenta cuando el recubrimiento por electrodeposición catiónica se lleva a cabo por medio de la inclusión de un ion de cobre y otros iones metálicos además del ion de circonio. Si bien no se aclaran, las razones están concebidas de acuerdo con lo presentado a continuación.

Cuando se utilizan iones de circonio solo, se cree que la formación de su película de recubrimiento de óxido se ejecuta en forma simultánea con el grabado del material de base metálica en un medio ácido. Sin embargo, dado que los productos de segregación y similares de la sílice pueden estar presentes en las placas de acero recubiertas en frío, tales partes no son susceptibles al grabado. Por lo tanto, la película de recubrimiento no se puede formar de manera uniforme con óxido de circonio, por lo que las partes sin formación de película de recubrimiento pueden estar presentes. Dado que la diferencia en el flujo de corriente eléctrica se genera entre las partes con y sin formación de la película de recubrimiento, se cree que la electrodeposición no se ejecuta de manera uniforme, y por consiguiente la potencia de proyección no puede ser alcanzada.

Mientras tanto, una micrografía electrónica de la película de recubrimiento obtenida por el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención muestra la deposición de cobre observada de una manera dispersa. El ion de cobre es aparentemente más apto para ser depositado sobre el material de base en comparación con el ion de circonio. Se cree que una película de recubrimiento de óxido de circonio se forma primero en las partes donde se deposita el cobre de una manera dispersa. Si bien es sólo una especulación, se cree que la potencia de proyección no se mejora sólo por medio de la formación de la película de recubrimiento, sino al provocar alguna interacción de circonio con el cobre para formar una película de recubrimiento que tiene una resistencia que permite la generación de calor de Joule en electrodeposición tal como fosfato de zinc, lo que de ese modo permite que la película de recubrimiento por electrodeposición fluya por el calor de Joule. Además, se cree que otros iones metálicos, que tienen propiedades de deposición relacionadas con cobre y circonio, son eficaces en la prevención de que el cobre sufra una deposición excesiva con respecto al circonio.

El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede mejorar la adhesividad a la película de recubrimiento por medio de electrodeposición catiónica a través que incluyen el compuesto de poliamina, y, en consecuencia, puede pasar la prueba de SDT en condiciones más rigurosas. Además, el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede mejorar las propiedades anticorrosivas por medio de la inclusión de iones de cobre. Aunque las razones no se aclaran, se cree que algún tipo de interacción puede ser provocada entre el cobre y el circonio en la formación de la película de recubrimiento. Además, el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede formar una película de recubrimiento de óxido de circonio de una manera estable por medio de la inclusión de un compuesto de quelato cuando un metal distinto del circonio está incluido en gran cantidad. Se cree que este hecho surge de la captura por el compuesto de quelato de cobre y otros iones metálicos que son más propensos a ser depositados que el circonio.

#### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra una vista en perspectiva que ilustra un ejemplo de la caja para su uso en la evaluación de la potencia de proyección; y

La Fig. 2 muestra una vista que ilustra en forma esquemática la evaluación de la potencia de proyección.

#### Modo preferido para llevar a cabo la invención

El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluye iones de circonio, iones de cobre y otros iones metálicos.

Los iones de circonio están incluidos en una concentración en el intervalo de 10 a 10.000 ppm. Cuando la concentración es inferior a 10 ppm, no se pueden lograr suficientes propiedades anticorrosivas ya que la deposición de la película de recubrimiento de circonio no es suficiente. Además, a pesar de que la concentración puede exceder de 10.000 ppm, un efecto para justificar la cantidad no se puede presentar puesto que la cantidad de deposición de la película de recubrimiento de circonio no se incrementa, y la adhesividad de la película de recubrimiento se puede deteriorar, lo que conduce a un comportamiento anticorrosivo inferior, tales como los de SDT. El límite inferior y el límite superior de la concentración con preferencia son 100 ppm y 500 ppm, respectivamente.

La concentración de los iones metálicos de la presente memoria, cuando se formó un complejo u óxido de los mismos,

está representado por la concentración basada en el elemento de metal, teniendo en cuenta únicamente el átomo de metal en el complejo u óxido. Por ejemplo, la concentración basada en el elemento de metal de circonio de un 100 ppm de iones complejos  $ZrF_6^{2-}$  (peso molecular: 205) se calcula para ser 44 ppm por la fórmula de  $100 \times (91/205)$ .

5 Con respecto a la cantidad de iones de cobre incluidos en el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención, la relación de concentración de los iones de circonio es de 0,005 a 1 en una base de masa. Cuando la relación es inferior a 0,005, el efecto deseado, es decir, un efecto de mejorar la potencia de proyección por la deposición de cobre, no se puede presentar. Por el contrario, cuando la relación excede de 1, la deposición de circonio puede ser difícil. Con mayor preferencia, el límite superior es 0,2. Sin embargo, cuando la cantidad total de los iones de circonio y los iones de cobre es demasiado pequeña, el efecto de la presente invención puede no presentarse. Por lo tanto, la concentración total de los iones de circonio y los iones de cobre en el líquido de tratamiento de superficies metálicas de la presente invención con preferencia es no menos de 12 ppm.

10 El contenido de los iones de cobre con preferencia es de 0,5 a 100 ppm. Cuando el contenido es inferior a 0,5 ppm, la cantidad de deposición de cobre es tan pequeña que la potencia de proyección no se mejora de manera significativa. Cuando el contenido excede 100 ppm, la deposición de la película de recubrimiento de circonio puede ser difícil, por lo que es probable que las propiedades anticorrosivas y el aspecto del recubrimiento sean inferiores. El límite inferior y el límite superior con mayor preferencia son de 5 ppm y 50 ppm, respectivamente.

15 Como los otros iones metálicos que se pueden incluir en el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención, se pueden ejemplificar los iones de estaño, iones de indio, iones de aluminio, iones de niobio, iones de tantalio, iones de itrio, y iones de cerio. Entre éstos, los iones de estaño, los iones de indio, y los iones de aluminio se prefieren en vista de la facilidad de deposición como un óxido metálico, y los iones de estaño se prefieren en particular a la luz de una mejora adicional en las propiedades anticorrosivas tales como las de SDT. Los iones de estaño son cationes con preferencia bivalentes. Dos o más de estos se pueden utilizar en combinación.

20 En particular, el contenido de los iones de estaño con preferencia se encuentra en el intervalo de 5 a 200 ppm. Cuando el contenido es inferior a 5 ppm, una mejora en las propiedades anticorrosivas no se consigue de manera significativa por medio de la adición de los iones de estaño. Cuando el contenido está por encima de 200 ppm, la deposición de la película de recubrimiento de circonio puede ser difícil, por lo que es probable que las propiedades anticorrosivas y el aspecto del recubrimiento sean inferiores. El límite superior del contenido de ion de estaño con mayor preferencia es 100 ppm, todavía con mayor preferencia 50 ppm, y con la mayor de las preferencias 25 ppm.

25 Además, como los otros iones metálicos, ya que los iones de aluminio y/o los iones de indio pueden funcionar de manera similar a los iones de estaño, estos se pueden utilizar en combinación con o sin los iones de estaño. De ellos, el aluminio es el más preferido. El contenido de los iones de aluminio y/o los iones de indio con preferencia se encuentra en el intervalo de 10 a 1.000 ppm, con mayor preferencia en el intervalo de 50 a 500 ppm, y aún con mayor preferencia en el intervalo de 100 a 300 ppm. Cuando el contenido de los iones de aluminio y/o los iones de indio es de menos de 10 ppm, la deposición excesiva de cobre no se evita de manera significativa. Cuando el contenido excede 1.000 ppm, la deposición de la película de recubrimiento de circonio puede ser difícil, y es probable que las propiedades anticorrosivas y el aspecto del recubrimiento sean inferiores.

30 A partir de lo anterior, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas representativos para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluyen, por ejemplo, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de circonio, iones de cobre y iones de estaño; los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de circonio, iones de cobre y iones de aluminio; y los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de circonio, iones de cobre, iones de estaño, y iones de aluminio. Estos líquidos de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica pueden incluir además flúor, de acuerdo con lo descrito más adelante. Además, estos líquidos de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica pueden incluir además un compuesto de poliamina y ácido sulfónico de acuerdo con lo descrito más adelante.

35 La relación de concentración de los otros iones metálicos para los iones de cobre se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1.000 en una base de masa. Cuando la relación es inferior a 0,1, el cobre se puede depositar en exceso con respecto al circonio. Por el contrario, cuando la relación está por encima de 1000, los propios iones metálicos se pueden depositar en exceso, por lo que la deposición de circonio puede ser inhibida. El límite inferior y el límite superior con mayor preferencia son 0,3 y 100, respectivamente. Aún con mayor preferencia, el límite superior es 10. Cuando existen dos o más tipos de los otros iones metálicos, la concentración de los otros iones metálicos indica la concentración total de los mismos.

40 El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención tiene un pH en el intervalo de 1,5 a 6,5. Cuando el pH es inferior a 1,5, el material de base metálica no puede ser suficientemente grabado para disminuir la cantidad de película de recubrimiento, y no se pueden lograr suficientes propiedades anticorrosivas. Además, la estabilidad del líquido de tratamiento puede no ser suficiente. Por el contrario, cuando el pH es superior a 6,5, el grabado excesivo puede conducir al fracaso en la formación de película de

recubrimiento suficiente, o una cantidad de adhesión no uniforme y el espesor de la película de recubrimiento puede afectar en forma adversa el aspecto del recubrimiento y similares. El límite inferior y el límite superior de pH con preferencia son 2,0 y 5,5, y aún con mayor preferencia 2,5 y 5,0, respectivamente, y con preferencia en particular son el pH de 3,0 y 4,0.

5 El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluye además un compuesto de poliamina para mejorar la adhesividad a la película para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que se forma después del tratamiento de superficie. El compuesto de poliamina utilizado en la presente invención se cree que es fundamentalmente importante al ser una molécula orgánica que tiene un grupo amino. Si bien es especulativo, se cree que el grupo amino a ser incorporado en la película de recubrimiento de metal por una acción química con el óxido de circonio depositado como una película de recubrimiento sobre la placa de base metálica, o con la placa de metal. Además, el compuesto de poliamina que es una molécula orgánica es responsable de la adherencia con la película de recubrimiento proporcionada en la placa de metal que tiene la película de recubrimiento formada sobre el mismo. Por lo tanto, cuando se utiliza el compuesto de poliamina que es una molécula orgánica que tiene un grupo amino, se cree que la adherencia entre la placa de base metálica y la película de recubrimiento se mejora de manera significativa, y se puede alcanzar una resistencia superior a la corrosión. El compuesto de poliamina es un condensado de hidrólisis de aminosilano. Dado que la cantidad de amina se puede ajustar libremente, se prefiere el condensado de hidrólisis de aminosilano. Por lo tanto, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas representativos para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluyen, por ejemplo, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que incluyen iones de circonio, iones de cobre, otros iones metálicos, y un condensado de hidrólisis de aminosilano.

En este caso, los iones de aluminio y/o iones de estaño se utilizan con preferencia como los otros iones metálicos. Además, de acuerdo con lo descripto más adelante, también se puede incluir flúor.

El condensado de hidrólisis de aminosilano se obtiene por medio de la realización de la condensación por hidrólisis de un compuesto de aminosilano. Los ejemplos del compuesto de aminosilano incluyen viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano, 25 viniltriethoxisilano, 2-(3,4 epoxiclohexil)etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, p-stirtrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, N-2(aminoetil) 3-aminopropilmetildietoxisilano, N-2(aminoetil)3-aminopropiltrimetoxisilano, N-2(aminoetil)3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-trietoxisil-N-(1,3-dimetilbutilideno)propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, clorhidrato de N-(vinilbencil)-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidepropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo), y 3-isocianato de propiltriethoxisilano, que son agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo amino. Además, los ejemplos de productos comercialmente disponibles que se pueden utilizar incluyen "KBM-403", "KBM-602", "KBM-603", "KBE-603", "KBM-903", "KBE-903", "KBE-9103", "KBM-573", "KBP-90" (todos los nombres comerciales, fabricados por Shin-Etsu Chemical Co.), "X31003" (nombre comercial, fabricado por Chisso Corporation), y similares.

La condensación hidrolítica del aminosilano mencionada con anterioridad se puede llevar a cabo por medio de un método muy conocido para aquéllos con experiencia en la técnica. En forma específica, la condensación hidrolítica se puede llevar a cabo por medio de la adición de agua necesaria para la hidrólisis del grupo alcoxisililo a por lo menos un tipo de compuesto de aminosilano, y por medio de la agitación de la mezcla mientras se calienta de acuerdo con lo necesario. El grado de condensación se puede regular con la cantidad de agua utilizada.

Se prefiere un mayor grado de condensación del condensado de hidrólisis de aminosilano, ya que en este caso donde el circonio se deposita como un óxido, el condensado de hidrólisis de aminosilano anterior tiende a ser incorporado con facilidad en el mismo. Por ejemplo, la proporción en una base de masa de dímero o multímeros de orden superior de aminosilano en la cantidad total del aminosilano con preferencia es no menos de 40%, con mayor preferencia no menos de 50%, aún con mayor preferencia no menos de 70% e incluso con mayor preferencia no menos de 60%. Por lo tanto, cuando se permite que el aminosilano reaccione en una reacción de condensación hidrolítica, se prefiere permitir la reacción en condiciones en las que es más probable que el aminosilano sea hidrolizado y condensado tales como aquellos en los que un solvente acuoso que contiene un catalizador tal como ácido acético y alcohol se utilice como solvente. Además, al permitir una reacción bajo condiciones con una concentración comparativamente alta de aminosilano, se obtiene un condensado de hidrólisis que tiene un alto grado de condensación. En forma específica, se prefiere permitir la condensación hidrolítica a una concentración de aminosilano que cae dentro del intervalo de 5% en masa a 50% en masa. El grado de condensación se puede determinar por medio de medición con <sup>29</sup>Si-NMR.

El peso molecular del compuesto de poliamina con preferencia se encuentra en el intervalo de 150 a 600.000. Cuando el peso molecular es menor de 160, no se puede obtener una película de recubrimiento de conversión que tenga una adhesividad suficiente. Cuando el peso molecular es superior a 500.000, la formación de la película de recubrimiento se puede inhibir. El límite inferior y el límite superior con mayor preferencia son 5.000 y 70.000, respectivamente. El compuesto de poliamina disponible en el mercado puede influir en forma negativa en la película de recubrimiento debido a una cantidad demasiado grande del grupo amino.

El contenido del compuesto de poliamina en el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede estar en el intervalo de 1 a 200% con base en la masa del metal de circonio incluido en el líquido de tratamiento de superficies. Cuando el contenido es inferior a 1%, el efecto deseado no se puede presentar, mientras que el contenido inferior o igual a 200% puede conducir a insuficiencia en la formación suficiente de la película de recubrimiento. El límite superior del contenido con mayor preferencia es 120%, aún con mayor preferencia 100%, incluso con mayor preferencia 80%, y en particular con preferencia 60%.

En la presente invención, se puede utilizar ácido sulfónico en combinación con el compuesto de poliamina. Por el uso del ácido sulfónico, se puede presentar un efecto similar al del compuesto de poliamina. Como un ácido sulfónico, por ejemplo, se puede utilizar un ácido sulfónico que tiene un anillo de benceno, tal como ácido naftalenosulfónico, ácido metanosulfónico y similares. Por lo tanto, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas representativos con preferencia para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluyen, por ejemplo, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de circonio, iones de cobre, otros iones metálicos, un compuesto de poliamina y ácido sulfónico. Los iones metálicos utilizados en estos líquidos de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica con preferencia son iones de aluminio y/o iones de estaño. Además, un ion de flúor que se describe más adelante también se puede incluir.

Se prefiere que el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención contenga un ion de flúor. Puesto que la concentración del ion de flúor varía en función del pH, la cantidad de ion de flúor libre se define a un pH especificado. En la presente invención, la cantidad del ion de flúor libre a un pH de 3,0 se encuentra en el intervalo de 0,1 a 50 ppm. Cuando la cantidad es inferior a 0,1 ppm, el material de base metálica puede no ser suficientemente grabado de manera tal que la cantidad película de recubrimiento se reduzca, y no se pueden lograr suficientes propiedades anticorrosivas. Además, el líquido de tratamiento puede no tener suficiente estabilidad. Por el contrario, cuando la cantidad está por encima de 50 ppm, el grabado excesivo puede conducir al fracaso en la formación de la película de recubrimiento suficiente, o una cantidad de adhesión no uniforme y espesor de la película de recubrimiento puede afectar en forma adversa el aspecto del recubrimiento y similares. El límite inferior y el límite superior con preferencia son de 0,5 ppm y 10 ppm, respectivamente. Por lo tanto, los líquidos de tratamiento de superficies metálicas representativos con preferencia para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluyen los líquidos de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que contienen iones de circonio, iones de cobre, otros iones metálicos, y flúor. Los iones metálicos utilizados en este caso con preferencia son iones de aluminio y/o iones de estaño.

El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede incluir un compuesto de quelato. Al incluir el compuesto de quelato, la deposición de metales distintos de circonio puede ser suprimida, y la película de recubrimiento de óxido de circonio se puede formar de manera estable. Como el compuesto de quelato se pueden ejemplificar, aminoácido, ácido aminocarboxílico, un compuesto fenólico, un ácido carboxílico aromático y similares. El ácido carboxílico que tiene un grupo hidroxilo, tal como ácido cítrico y ácido glucónico, conocido convencionalmente como agente quelante, no puede ejercer su función suficiente en la presente invención.

Como el aminoácido, se puede utilizar ampliamente una variedad de aminoácidos de origen natural y aminoácidos sintéticos, así como también aminoácidos sintetizados que tienen por lo menos un grupo amino y por lo menos un grupo ácido (grupo carboxilo, grupo ácido sulfónico o similares) en una molécula. Entre estos, por lo menos uno seleccionado de entre el 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 con preferencia una sal del mismo se puede utilizar. Además, cuando hay un isómero óptico del aminoácido, cualquiera se puede utilizar en forma adecuada con independencia de las formas, es decir, forma L, la forma D, o cuerpos racémicos.

Además, como el ácido aminocarboxílico, se puede utilizar ampliamente un compuesto que tiene dos grupos funcionales, un grupo amino y un grupo carboxilo en una molécula que no sea el aminoácido descrito con anterioridad. Entre estos, por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en ácido dietilentriamina pentaacético (DTPA), ácido hidroxietilendiamina triacético (HEDTA), ácido trietilentetreamina hexaacético (TTHA), ácido 1,3-propanodiamina tatraacético (PDTA), ácido 1,3-diamino-6-hidroxiopropano tetraacético (DPTA-OH), ácido hidroxietilimino diacético (HIDA), dihidroxietilglicina (DHEG), ácido glicoléter diamina tetraacético (GEDTA), ácido dicarboximetil glutámico (CMGA), ácido (S,S)-etilendiamina disuccínico (EDDS), y una sal del mismo se puede utilizar con preferencia. Además, también se pueden utilizar ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido nitrilotriacético; Sin embargo, en vista de la toxicidad y baja biodegradabilidad, el cuidado extremo es necesario durante el uso. Sal de sodio de ácido nitrilotriacético que es una sal de sodio de NTA se puede utilizar de manera adecuada porque se cree que los problemas mencionados con anterioridad son menos propensos a ser asociados.

Por otra parte, los ejemplos del compuesto fenólico incluyen compuestos que tienen dos o más grupos hidroxilo fenólicos, y los compuestos fenólicos que incluyen el mismo como un esqueleto básico. Los ejemplos de lo anterior incluyen catecol, ácido gálico, pirogalol, ácido tánico, y similares. Mientras tanto, los ejemplos de estos últimos incluyen los flavonoides tales como flavona, isoflavonas, flavonoles, flavanona, flavanol, antocianidina, auronina, chalcona, galato de epigalocatequina, galocatequina, teaflavina, daidzeína, genistina, rutina, y miricitrina, compuestos polifenólicos que incluyen taninos, catequinas y similares, polivinilfenol, resol soluble en agua, resinas de novolaca, lignina, y similares.

Entre ellos, tanino, ácido gálico, catequina y pirogalol se prefieren en particular.

5 Cuando se incluye el agente quelante, el contenido con preferencia es de 0,5 a 10 veces la concentración de la concentración total de los iones de cobre y otros iones metálicos a excepción de circonio. Cuando la concentración es inferior a 0,5 veces, el efecto perseguido no se puede presentar, mientras que una concentración superior a 10 veces puede influir negativamente en la formación de la película de recubrimiento.

10 El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención puede contener diversos cationes además de los componentes mencionados con anterioridad. Los ejemplos del catión incluyen magnesio, zinc, calcio, galio, hierro, manganeso, níquel, cobalto, plata, y similares. Además, existen cationes y aniones que se derivan de una base o un ácido añadido para ajustar el pH, o se incluyen como los contraiones de los componentes mencionados con anterioridad.

El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención se puede producir por medio de la colocación de cada uno de los componentes de los mismos, y/o compuesto que contiene el mismo en agua, seguido por mezclado.

15 Los ejemplos del compuesto para el suministro de los iones de circonio incluyen ácido fluorozircónico, sales de ácido fluorozircónico, tales como fluorocirconato de potasio y fluorozirconato de amonio, fluoruro de circonio, óxido de circonio, óxido de circonio coloidal, nitrato de circonio, carbonato de circonio, y similares. Por otra parte, como el compuesto que proporciona los iones de cobre, se pueden ejemplificar acetato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre, y similares.

20 Por otra parte, como el compuesto que suministra los otros iones metálicos se pueden ejemplificar nitrato, sulfato, acetato, cloruro y fluoruro de los mismos.

25 Además, como el compuesto que proporciona los iones de flúor, se pueden ejemplificar, por ejemplo, fluoruros tales como ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio, ácido fluobórico, amonio fluoruro de hidrógeno, fluoruro de sodio, fluoruro de hidrógeno de sodio, y similares. Además, un complejo de fluoruro también se puede utilizar como fuente, y sus ejemplos incluyen sales de ácidos hexafluorosilícico, en forma específica, ácido hidrofusilícico, hidrofusilicato de zinc, hidrofusilicato de manganeso, hidrofusilicato de magnesio, hidrofusilicato de níquel, hidrofusilicato de hierro, hidrofusilicato de calcio, y similares. Además, un compuesto que suministra iones de circonio y es un fluoruro complejo también es aceptable. Por otra parte, se pueden ejemplificar acetato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre y similares, como el compuesto que proporciona iones de cobre; nitrato de aluminio, fluoruro de aluminio y similares, como el compuesto que proporciona iones de aluminio; y nitrato de indio, cloruro de indio y similares, como el compuesto que proporciona una iones de indio, respectivamente.

30 Después de mezclar estos componentes, el líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención se puede regular para tener un valor predeterminado de pH por el uso de un compuesto ácido tal como ácido nítrico o ácido sulfúrico, y un compuesto básico tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o amoníaco. El método de tratamiento de superficies metálicas de la presente invención incluye un paso de someter un material de base metálica a un tratamiento de superficies con el líquido de tratamiento de superficies metálicas descrito con anterioridad.

El material de base metálica no está en particular limitado con tal de que puede ser electrodepositado por cationes, y por ejemplo, se pueden ejemplificar un material de base metálica a base de hierro, un material de base metálica a base de aluminio, un material de base metálica a base de zinc y similares.

40 Los ejemplos del material de base metálica a base de hierro incluyen placas de acero recubiertas en frío, placas de acero recubiertas en caliente, placas de acero suave, placas de acero de alta resistencia, y similares. Por otra parte, los ejemplos del material de base metálica a base de aluminio incluyen aleaciones de aluminio de serie 5.000, aleaciones de aluminio de serie 6000, y placas de acero recubiertas de aluminio tratadas por electrodeposición a base de aluminio, de inmersión en caliente, o recubrimiento de deposición de vapor. Además, los ejemplos del material de base metálica a base de zinc incluyen placas de acero recubiertas de aleaciones de zinc o a base de zinc tratadas por electrodeposición a base de zinc, inmersión en caliente, o deposición de vapor chapado tal como una placa de acero con recubrimiento de zinc, una placa de acero con recubrimiento de zinc-níquel, una placa de acero con recubrimiento de zinc-titanio, una placa de acero con recubrimiento de zinc-magnesio, una placa de acero con recubrimiento de zinc-manganeso, y similares. Hay una variedad de grados de la placa de acero de alta resistencia de acuerdo con la fuerza y el método de producción, y sus ejemplos incluyen JSC400J, JSC44OP, JSC440VV, Jsc590R, JSC590T, JSC590Y, JSC78OT, JSC780Y, JSC980Y, JSC1180Y, y similares.

Los materiales de base metálica que incluyen una combinación de varios tipos de metales tal como metales a base de hierro, a base de zinc, a base de aluminio y similares (que incluyen el área de unión y el área de contacto de diferentes tipos de metales) se pueden aplicar al mismo tiempo como material de base metálica.

55 El paso de tratamiento de superficies se puede llevar a cabo por medio del contacto del líquido de tratamiento de superficies metálicas con el material de base metálica, los ejemplos específicos del método incluyen un método de inmersión, un método de pulverización, un método de recubrimiento con rodillo, un método de colada, y similares.

La temperatura de tratamiento en el paso de tratamiento de superficies con preferencia cae dentro del intervalo de 20 a 70 °C. Cuando la temperatura es inferior a 20 °C, es posible provocar un fallo en la formación de una película de recubrimiento suficiente, mientras que un efecto correspondiente no se puede esperar a una temperatura por encima de 70 °C. El límite inferior y el límite superior con mayor preferencia son 30 °C y 50 °C, respectivamente.

5 El período de tiempo de tratamiento en el paso de tratamiento de superficies con preferencia es de 2 a 1100 segundos. Cuando el período de tiempo es inferior a 2 segundos, no se puede alcanzar una cantidad suficiente de película de recubrimiento, mientras que un efecto correspondiente no se puede esperar a pesar de que es más largo que 1100 seg. El límite inferior y el límite superior son aún con mayor preferencia de 30 segundos y 120 segundos, respectivamente. De acuerdo con ello, una película de recubrimiento está formada en el material de base metálica.

10 El material de base metálica tratado en su superficie de la presente invención se obtiene por el método de tratamiento de superficies descrito con anterioridad. En la superficie del material de base metálica se forma una película de recubrimiento que contiene circonio, cobre y el otro metal. Si bien la relación del elemento de cobre y el otro metal en la película de recubrimiento no está limitada en particular, la relación con preferencia se encuentra en el intervalo de 1/100 a 10/1 cuando el otro metal es estaño o indio. Cuando la relación está fuera de este intervalo, no se puede alcanzar el  
15 rendimiento previsto.

El contenido de circonio en la película de recubrimiento con preferencia es no inferior a 10 mg/m<sup>2</sup> en el caso del material de base metálica a base de hierro y cuando el contenido es inferior a 10 mg/m<sup>2</sup>, no se pueden lograr suficientes propiedades anticorrosivas. El contenido con mayor preferencia es no menos de 20 mg/m<sup>2</sup>, y aún con mayor preferencia no menos de 30 mg/m<sup>2</sup>. Si bien el límite superior no está definido en forma específica, una cantidad demasiado grande  
20 de la película de recubrimiento puede conducir a un aumento de la probabilidad de generación de grietas de la película de recubrimiento anticorrosivo, y puede hacer que sea difícil obtener una película de recubrimiento uniforme. A este respecto, el contenido de circonio en la película de recubrimiento con preferencia es no mayor de 1 g/m<sup>2</sup>, y con mayor preferencia no mayor que 800 mg/m<sup>2</sup>.

25 El contenido de cobre en la película de recubrimiento con preferencia es no menos de 0,5 mg/m<sup>2</sup> con el fin de lograr el efecto deseado.

El método de recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención incluye un paso de someter un material de base metálica a un tratamiento de superficies con el líquido de tratamiento de superficies metálicas descrito con anterioridad, y un paso de someter el material de base metálica tratado en su superficie a un recubrimiento por electrodeposición catiónica.

30 El paso de tratamiento de superficies en el recubrimiento por electrodeposición catiónica mencionado con anterioridad es igual que el paso de tratamiento de superficies en el método de tratamiento de superficies descrito con anterioridad. El material de base metálica tratado en su superficie obtenido en el paso de tratamiento de superficies se puede someter al paso de recubrimiento por electrodeposición catiónica directamente o después del lavado.

35 En el paso de recubrimiento por electrodeposición catiónica, el material de base metálica con la superficie tratada se somete al recubrimiento por electrodeposición catiónica. En el recubrimiento por electrodeposición catiónica, el material de base metálica tratado en su superficie se sumerge en solución de recubrimiento por electrodeposición catiónica, y se aplica una tensión de 50 a 460 V al mismo por el uso del mismo como un cátodo durante un cierto período de tiempo. Aunque el período de tiempo de aplicación de tensión puede variar dependiendo de las condiciones de la electrodeposición, por lo general es de 2 a 4 minutos.

40 Como la solución de recubrimiento por electrodeposición catiónica, se puede utilizar una por lo general muy conocida. En forma específica, tales soluciones de recubrimiento por lo general se preparan por medio de la mezcla de: un aglutinante cationizado a través de la adición de amina o sulfuro a un grupo epoxi llevado por una resina epoxi o una resina acrílica, seguido por la adición de un ácido de neutralización tal como ácido acético; el bloqueo del isocianato como un agente de curado; y un pigmento de dispersión de pasta que incluye un pigmento anticorrosivo disperso en una resina.

45 Después de completar el paso de recubrimiento por electrodeposición catiónica, una película recubierta endurecida se puede obtener por medio de cocción a una temperatura predeterminada directamente o después de lavar con agua. Si bien las condiciones de cocción pueden variar en función del tipo de solución de recubrimiento por electrodeposición catiónica utilizado, por lo general la cocción se puede llevar a cabo en el intervalo de 120 a 260 °C, y con preferencia en el intervalo de 140 a 220 °C. El período de tiempo de cocción puede ser de 10 a 30 minutos. El material de base metálica  
50 recubierto que se obtiene por la electrodeposición catiónica también participa como un aspecto de la presente invención.

#### Ejemplos

##### Ejemplo de Producción 1: Producción de Condensado de Hidrólisis de Aminosilano, Parte 1

55 Como aminosilano, 5 partes en masa de KEE603 (3-aminopropiltriethoxisilano, concentración efectiva: 100%, fabricado por ShIn-Etsu Chemical Co., Ltd.) se añadió gota a gota por medio de un embudo de goteo a un solvente mixto (temperatura del solvente: 25 °C) que contiene 47,5 partes en masa de agua desionizada y 47,5 partes en masa de alcohol isopropílico durante 60 minutos a un estado homogéneo, seguido por permitir la reacción bajo una atmósfera de



nitrógeno a 25 °C durante 24 horas. Después, la solución de reacción se sometió a una presión reducida para permitir la evaporación del alcohol isopropílico, y se añadió más agua desionizada a la misma, por lo que se obtuvo un condensado de hidrólisis de aminosilano que incluyen 5% del componente activo.

Ejemplo de Producción 2: Producción de Condensado de Hidrólisis de Aminosilano, Parte 2

- 5 De una manera similar al Ejemplo de Producción 1, excepto que las cantidades se cambiaron a 20 partes en masa de KI3E603, 40 partes en masa de agua desionizada, y 40 partes en masa de alcohol isopropilo, se obtuvo un condensado de hidrólisis de aminosilano que incluyen 20% del componente activo.

Ejemplo 1

- 10 Un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica se obtuvo por medio de: la mezcla de una solución de ácido circón acuoso al 40% como una fuente de iones de circonio, nitrato de cobre como una fuente de iones de cobre, sulfato de estaño como la otra fuente de iones de metal, y el ácido fluorhídrico; la dilución de la mezcla para dar la concentración de los iones de circonio de 500 ppm, la concentración de los iones de cobre de 10 ppm, y la concentración de los iones de estaño de 20 ppm; y el ajuste del pH a 15 por el uso de ácido nítrico e hidróxido de sodio. La medición de la concentración de iones de flúor libres por el uso de un medidor de iones de flúor después de ajustar el pH de este líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 2

- 20 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica en una manera similar al Ejemplo 1, excepto que: el condensado de hidrólisis de aminosilano obtenido en el Ejemplo de Producción 1 se añadió además para ser 200 ppm; se utilizó nitrato de aluminio en lugar de sulfato de estaño para dar una concentración de los iones de aluminio de 50 ppm; y el pH se ajustó a 2,75. La medición de la concentración de iones de flúor libres por el uso de un medidor de iones de flúor después de ajustar el pH de este líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 3

- 25 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que: se añadió polialilamina "PAA-H-10C" (nombre comercial, fabricada por Nitta Boseki Co., Ltd.) además para ser 25 ppm; la concentración de los iones de circonio se cambió a 250 ppm; y el pH se ajustó a 3,0, la medición de la concentración de iones de flúor libres con un medidor de iones de flúor en este líquido de tratamiento reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 4

- 30 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que: se utilizó nitrato de indio en lugar de nitrato de aluminio con el fin de dar una concentración de los iones de indio de 50 ppm; y el pH se ajustó a 8,0. La medición de la concentración de iones de flúor libres por el uso de un medidor de iones de flúor en este líquido de tratamiento reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 5

- 35 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de una manera similar al Ejemplo 4, excepto que: se añadió ácido dietilentriamina pentaacético (DTPA) como un agente quelante para dar una concentración de 100 ppm; el condensado de hidrólisis de aminosilano se cambió al obtenido en el Ejemplo de Producción 2 y se añadió para dar la concentración de 200 ppm; la concentración de los iones de cobre se cambió a 20 ppm; y se utilizó sulfato de estaño en lugar de nitrato de indio con el fin de dar una concentración de los iones de estaño de 20 ppm. La medición de la concentración de iones de flúor libres por el uso de un medidor de iones de flúor en este líquido de tratamiento reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 6

- 45 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de una manera similar al Ejemplo 2, excepto que se utilizó nitrato de itrio en lugar de nitrato de aluminio con el fin de dar una concentración de los iones de itrio de 50 ppm. La medición de la concentración de iones de flúor libres por el uso de un medidor de iones de flúor después de ajustar el pH de este líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 7

- 50 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que: el condensado de hidrólisis de aminosilano obtenido en el Ejemplo de Producción 1 se añadió además para ser 200 ppm; y la concentración de los iones de circonio, la concentración de los iones de cobre, y la concentración de los iones de estaño se cambiaron a 2,000 ppm, 100 ppm y 200 ppm, respectivamente. La medición de la concentración de iones de flúor libres por el uso de un medidor de iones de flúor después de ajustar el pH de este líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplo 8

5 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de una manera similar al Ejemplo 2, excepto que se utilizó nitrato de niobio en lugar de nitrato de aluminio con el fin de dar una concentración de los iones de niobio de 50 ppm. La medición de la concentración de iones de flúor libres por el uso de un medidor de iones de flúor después de ajustar el pH de este líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 10 ppm.

Ejemplo 9

10 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de una manera similar al Ejemplo 2, excepto que: se añadió nitrato de sodio en forma adicional con el fin de dar una concentración de los iones de sodio de 5.000 ppm; y se utilizó sulfato de estaño en lugar de nitrato de aluminio con el fin de dar una concentración de los iones de estaño de 30 ppm. La medición de la concentración de iones de flúor libres por el uso de un medidor de iones de flúor después de ajustar el pH de este líquido de tratamiento a 3,0 reveló un valor de 5 ppm.

Ejemplos 10 a 22

15 Se obtuvieron líquidos tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica, respectivamente, en una manera similar al Ejemplo 1, excepto que: se añadió el compuesto de poliamina que se describe en la Tabla 1 en una cantidad especificada; y el tipo y la concentración de cada componente se cambiaron de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. Las concentraciones de iones de flúor libre, medidas por el uso de un medidor de iones de flúor en estos líquidos de tratamiento bajo una condición de pH 3,0 se muestran en forma conjunta en la Tabla 1.

20 Ejemplos 23 a 29

25 Se obtuvieron líquidos tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica, respectivamente, de una manera similar al Ejemplo 1, excepto que: se añadió el compuesto de poliamina que se describe en la Tabla 1 en una cantidad especificada; y el tipo y la concentración de cada componente se cambiaron de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. Las concentraciones libres de flúor de iones medidas por el uso de un medidor de iones de flúor en estos líquidos de tratamiento bajo una condición de pH 3,0 se muestran en forma conjunta en la Tabla 1.

Ejemplos 30 a 57

30 Se obtuvieron líquidos tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica, respectivamente, de una manera similar a cada uno de los Ejemplos 2 a 29, excepto que no se añadió el compuesto de poliamina. Las concentraciones de iones de flúor libre, medidas por el uso de un medidor de iones de flúor en estos líquidos de tratamiento bajo una condición de pH 3,0 se muestran en forma conjunta en la Tabla 2.

Ejemplo 58

35 Se obtuvo un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de una manera similar al Ejemplo 29, excepto que: el compuesto de poliamina se cambió a ácido metanosulfónico; y las concentraciones se cambiaron de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1. La concentración de los iones de flúor libre, medido por el uso de un medidor de iones de flúor en este líquido de tratamiento bajo una condición de pH 3,0 se muestra en forma conjunta en la Tabla 2.

Ejemplos Comparativos 1 a 5: Preparación de Líquido de Tratamiento Superficie Metálica Comparativa

40 De acuerdo con la descripción de la Tabla 3, se obtuvieron los líquidos de tratamiento de superficies metálicas comparativas, respectivamente, sobre la base de los ejemplos mencionados con anterioridad.

Los líquidos de tratamiento de superficies metálicas resultantes de este modo se sintetizan en la Tabla 3.

Los ejemplos 1, 8, 24 y 26 a 58 no están de acuerdo con la invención.

Tabla 1

Ejemplo	Concentración de Zr (ppm)	Concentración de Cu (ppm)	Relación de Cu/Zr	Zr+ Cu (ppm)	Otros iones metálicos (ppm)		Otros iones metálicos/relación de Cu	pH	Poliamina	Fluor libre
Ejemplo 1	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	1	3,5	ausente	5
Ejemplo 2	500	10	0,02	510	nitrito de aluminio	Al	1	2,75	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5
Ejemplo 3	250	10	0,04	260	sulfato de estaño	Sn	1	3	PAA (25)	5
Ejemplo 4	500	10	0,02	510	nitrito de indio	In	1	3	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5
Ejemplo 5	500	20	0,04	520	sulfato de estaño	Sn	1	3	APS (Ejemplo de Producción 2, 200)	5
Ejemplo 6	500	10	0,02	510	nitrito de itrio	Y	1	2,75	APS (Ejemplo de Producción 1200), DTPA (100)	5
Ejemplo 7	2000	100	0,05	2100	sulfato de estaño	Sn	1	3,5	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5
Ejemplo 8	500	10	0,02	510	nitrito de niobio	Nb	1	2,75	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	10
Ejemplo 9	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	1	2,75	APS (Ejemplo de Producción 1, 200), nitrito de sodio (5,000)	5
Ejemplo 10	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	1	3	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	1
Ejemplo 11	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	1	3	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	20
Ejemplo 12	20	2	0,1	22	sulfato de estaño	Sn	1	2	APS (Ejemplo de Producción 1, 20)	2
	Concentración de Zr (ppm)	Concentración de Cu (ppm)	Relación de Cu/Zr	Zr+ Cu (ppm)	Otros iones metálicos (ppm)		Otros iones metálicos/relación de Cu	pH	Poliamina	Fluor libre
Ejemplo 13	5000	50	0,01	5050	sulfato de estaño	Sn	1	5,5	APS (Ejemplo de Producción 1, 2000)	10
Ejemplo 14	5000	25	0,005	5025	sulfato de estaño	Sn	1	3	APS (Ejemplo de Producción 1, 2000)	10
Ejemplo 15	25	25	1	50	sulfato de estaño	Sn	1	3	APS (Ejemplo de Producción 2, 20)	2
Ejemplo 16	100	5	0,05	105	sulfato de estaño	Sn	1	3	APS (Ejemplo de Producción 2, 50)	3
Ejemplo 17	100	5	0,05	105	sulfato de estaño	Sn	1	3	APS (Ejemplo de Producción 1, 50)	3
Ejemplo 18	500	10	0,02	510	nitrito de indio	In	1	2,75	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5

Ejemplo 19	500	10	0,02	510	nitrato de aluminio	Al	10	1	2,75	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5
Ejemplo 20	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	10	1	4	APS (Ejemplo de Producción 2, 50)	0
Ejemplo 21	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	10	1	4,5	APS (Ejemplo de Producción 2, 50)	0,1
Ejemplo 22	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	10	1	4	APS (Ejemplo de Producción 2, 50)	50
Ejemplo 23	500	10	0,02	510	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (500), Sn (20)	520	52	3,5	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5
	Concentración de Zr (ppm)	Concentración de Cu (ppm)	Relación de Cu/Zr	Zr + Cu (ppm)	Otros iones metálicos			Otros iones metálicos/relación de Cu	pH	Poliamina	Fluor libre
Ejemplo 24	500	10	0,02	510	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (200), Sn (20)	520	22	4	PAA (25)	5
Ejemplo 25	100	10	0,1	110	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (200), Sn (20)	220	22	4	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5
Ejemplo 26	100	10	0,1	110	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (200), Sn (20)	220	22	4	PAA (25)	5
Ejemplo 27	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	20	2	3,5	PAA (50)	5
Ejemplo 28	100	1	0,01	101	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (500), Sn (50)	550	550	3,5	PAA (50)	
Ejemplo 29	200	50	0,25	250	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (200), Sn (50)	250	5	3,5	PAA (50)	

Tabla 2

Ejemplo	Concentración de Zr (ppm)	Concentración de Cu (ppm)	Relación de Cu/Zr	Zr + Cu (ppm)	Otros iones metálicos (ppm)		Otros iones metálicos/relación de Cu	pH	Poliamina	Flúor libre
					nitrato de aluminio	Al				
Ejemplo 30	500	10	0,02	510	nitrato de aluminio	Al	1	2,75	Ausente	5
Ejemplo 31	250	10	0,04	260	sulfato de estaño	Sn	1	3	Ausente	5
Ejemplo 32	500	10	0,02	510	nitrato de indio	In	1	3	Ausente	5
Ejemplo 33	500	20	0,04	520	sulfato de estaño	Sn	1	3	Ausente	5
Ejemplo 34	500	10	0,02	510	nitrato de itrio	Y	1	2,75	Ausente	5
Ejemplo 35	2000	100	0,05	2100	sulfato de estaño	Sn	1	3,5	Ausente	5
Ejemplo 36	500	10	0,02	510	nitrato de niobio	Nb	1	2,75	Ausente	10
Ejemplo 37	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	1	2,75	Ausente	5
Ejemplo 38	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	1	3	Ausente	1
Ejemplo 39	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	1	3	Ausente	20
Ejemplo 40	20	2	0,1	22	sulfato de estaño	Sn	1	2	Ausente	2
Ejemplo 41	5000	50	0,01	5050	sulfato de estaño	Sn	1	5,5	Ausente	10
Ejemplo 42	5000	25	0,005	5025	sulfato de estaño	Sn	1	3	Ausente	10
Ejemplo 43	25	25	1	50	sulfato de estaño	Sn	1	3	Ausente	2
Ejemplo 44	100	5	0,05	105	sulfato de estaño	Sn	1	3	Ausente	3
Ejemplo 45	100	5	0,05	105	sulfato de estaño	Sn	1	3	Ausente	3
Ejemplo 46	500	10	0,02	510	nitrato de indio	In	1	2,75	Ausente	5
Ejemplo 47	500	10	0,02	510	nitrato de aluminio	Al	1	2,75	Ausente	5
	Concentración de Zr (ppm)	Concentración de Cu (ppm)	Relación de Cu/Zr	Zr + Cu (ppm)	Otros iones metálicos (ppm)		Otros iones metálicos/relación de Cu	pH	Poliamina	Flúor libre
Ejemplo 48	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	1	4	Ausente	0
Ejemplo 49	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	1	4,5	Ausente	0,1

Ejemplo 50	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	10	1	4	Ausente	50
Ejemplo 51	500	10	0,02	510	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (500), Sn (20)	520	52	3,5	Ausente	5
Ejemplo 52	500	10	0,02	510	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (200), Sn (20)	220	22	4	Ausente	5
Ejemplo 53	100	10	0,1	110	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (200), Sn (20)	220	22	4	Ausente	5
Ejemplo 54	100	10	0,1	110	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (200), Sn (20)	220	22	4	Ausente	5
Ejemplo 55	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	20	2	3,5	Ausente	5
Ejemplo 56	100	1	0,01	101	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (500), Sn (50)	550	550	3,5	Ausente	5
Ejemplo 57	200	50	0,25	250	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (200), Sn (50)	250	5	3,5	Ausente	5
Ejemplo 58	200	50	0,25	250	nitrato de aluminio, sulfato de estaño	Al (200), Sn (50)	250	5	3,5	Acido metanosulfónico (50)	5

Tabla 3

	Concentración de Zr (ppm)	Concentración de Cu (ppm)	Relación de Cu/Zr	Zr + Cu (ppm)	Otros iones metálicos (ppm)	Otros iones metálicos/relación de Cu	pH	Poliamina	Flúor libre
Ejemplo Comparativo 1	500	0	0	500	ausente	-	3,5	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	7
Ejemplo Comparativo 2	500	0	0	500	nitrateo de itrio	Y	3	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5
Ejemplo comparativo 3	2000	100	0,05	2100	ausente	-	3,5	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5
Ejemplo Comparativo 4	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	2	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5
Ejemplo comparativo 5	500	10	0,02	510	sulfato de estaño	Sn	2	APS (Ejemplo de Producción 1, 200)	5

Tratamiento de Superficie

5 Una placa de acero recubierta en frío disponible en el mercado (SPC, fabricada por Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm x 150 mm x 0,8 mm) se proporcionó como un material de base metálica, que se sometió a un tratamiento de desengrasado por el uso de "SURFCLEANER EC92 "(nombre comercial, fabricada por Nippon Paint Co" Ltd.) como un agente de tratamiento de desengrase alcalino a 40 °C durante 2 minutos. Esta placa se sumergió y se lavó en un baño de lavado con agua, y luego se lavó por medio de pulverización de agua del grifo sobre el mismo durante aproximadamente 30 segundos.

10 El material de base metálica después del tratamiento de desengrase se sometió a un tratamiento de superficies por inmersión del mismo en el líquido de tratamiento de superficies metálicas preparadas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos a 40 °C durante 90 segundos. El período de tiempo de tratamiento fue de 120 segundos en los Ejemplos 2 a 4 y 30 a 32; 15 segundos en los Ejemplos 10 y 38; y 240 segundos en los Ejemplos 12 y 40. Después de completar el tratamiento de superficie, la placa se secó a 40 °C durante 5 minutos, y por lo tanto se obtuvo el material de base metálica tratado en su superficie. A menos que se indique en forma específica, este material de base metálica tratado en su superficie se utilizó como una placa de prueba en la siguiente evaluación.

15 Medición del Contenido del Elemento en la Película de Recubrimiento

El contenido de cada elemento incluido en la película de recubrimiento se midió por el uso de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X "XRP1700" fabricado por Shimadzu Corporation.

Observación de los Lodos

20 Con 10 L de los líquidos de tratamiento de superficies de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, 200 paneles de prueba se sometieron al tratamiento de superficies, y se hizo la evaluación de acuerdo con los siguientes estándares a través de la observación visual de si el líquido de tratamiento de superficies se volvió turbio debido a la generación de lodo tras el lapso de 30 días a temperatura ambiente.

A: líquido transparente

B: ligeramente turbio

25 C: turbio

D: precipitado (lodos) generado

Evaluación de la potencia de proyección

30 La potencia de proyección se evaluó de acuerdo con un "método de la caja de cuatro placas" que se describe en la Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Primera Publicación Núm. 2000-038525. En forma más específica, de acuerdo con lo mostrado en la Fig. 1, cuatro placas de prueba se dispusieron para pararse en paralelo con intervalos de 20 mm para producir una caja 10 sellada con un aislante tal como la cinta adhesiva de tela en la parte de abajo de las dos caras laterales y la cara inferior. Los orificios pasantes 5 que tenían un diámetro de 8 mm se proporcionaron por debajo de las placas de prueba 1, 2 y 3 a excepción de la placa de prueba 4.

35 Esta caja 10 se sumergió en un recipiente de recubrimiento por electrodeposición 20 lleno de una solución de recubrimiento por electrodeposición catiónica "POWERNICS 110" (nombre comercial, fabricada por Nippon Paint Co., Ltd.). En este caso, la solución para el recubrimiento por electrodeposición catiónica se ingresó en la caja 10 sólo desde cada orificio pasante 5.

40 Cada una de las placas de prueba 1 a 4 se conectó eléctricamente mientras se agitaba la solución de recubrimiento por electrodeposición catiónica con un agitador magnético, y un contraelectrodo 21 se dispuso de manera tal que la distancia desde la placa de prueba 1 se convirtió en 150 mm. Tensión se aplicó a cada una de las placas de prueba 1 a 4 como cátodos, y el contador de electrodo 21 como ánodo para ejecutar recubrimiento por electrodeposición catiónica. El recubrimiento se llevó a cabo por medio de la elevación de la tensión prevista (210 V y 150 V) durante 30 segundos desde el inicio de la aplicación, y posteriormente se mantuvo la tensión durante 150 segundos. La temperatura del baño en este proceso se reguló a 30 °C.

45 Después de lavar cada una de las placas de prueba 1 a 4 con agua después del recubrimiento, se cocieron a 170 °C durante 25 minutos, seguido por enfriamiento al aire. Se evaluó entonces la potencia de proyección por medio de la medición del espesor de la película de la película recubierta formada sobre la cara A de la placa de prueba 1 que era la más cercana al contraelectrodo 21, y el espesor de la película de la película recubierta formada en el lado G de la placa de prueba 4 que es la más alejada del contraelectrodo 21 para determinar una relación del espesor de la película (lado G)/espesor de la película (lado A). A medida que este valor se hace mayor, se puede decidir una mejor evaluación de la potencia de proyección. El nivel aceptable fue no menos del 40%.

50

Tensión de la Pintura

5 Por el uso de los líquidos de tratamiento de superficies de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos, las placas de acero recubiertas en frío y placas de acero recubiertas con zinc se sometieron a un tratamiento de superficie, por lo cual se obtuvieron placas de prueba. Por el uso de la solución de recubrimiento por electrodeposición catiónica "POWERNICS 110" descrita con anterioridad en estas placas de prueba, se determinó la tensión necesaria para obtener una película recubierta por electrodeposición de 20 µm. Después se determinó la diferencia en la tensión de recubrimiento requerida para la obtención de la película recubierta por electrodeposición de 20 µm entre el caso en el que el material de base metálica era una placa de acero con recubrimiento de zinc, y el caso de la placa de acero recubierta en frío. A medida que la diferencia se hacía más pequeña, se sugiere la superioridad como una película de recubrimiento tratada en su superficie. Una diferencia de no más de 40 V es aceptable.

10 La tensión requerida para obtener una película recubierta por electrodeposición de 20 µm se determinó de la siguiente manera. Bajo la condición de electrodeposición, la tensión se elevó a una tensión específica de más de 30 segundos, y después se mantuvo durante 150 segundos. Se midió el espesor de la película resultante. Tal procedimiento se llevó a cabo para 150 V, 200 V, y 250 V. Por lo tanto, una tensión para dar un espesor de 20 µm de película se derivó de la fórmula de la relación entre la tensión determinada y el espesor de la película.

Aspecto del recubrimiento

La placa de prueba se sometió a recubrimiento por electrodeposición catiónica, y se evaluó el aspecto de la película recubierta por electrodeposición resultante de acuerdo con los siguientes estándares.

- R: película recubierta uniforme obtenida
- 20 B: película recubierta casi uniforme obtenida
- C: algo de no uniformidad de la película recubierta encontrada
- D: no uniformidad de la película recubierta encontrada

Prueba de Adhesión Secundaria (SDT)

25 Después de formar una película recubierta por electrodeposición de 20 µm, se hizo una incisión en las placas de prueba para proporcionar dos líneas de corte paralelas que corrían longitudinalmente, con la profundidad para llegar al material de base metálica, y luego se sumergieron en una solución de cloruro de sodio acuosa al 5% en 55 °C durante 240 horas. Después de lavado con agua y secado al aire, una cinta adhesiva "L-PACK LP-24" (nombre comercial, fabricada por Nichiban Co., Ltd.) se adhirió a la porción que incluía los cortes. A continuación, la cinta adhesiva se despegó rápidamente. Se midió la anchura máxima (un lado) del recubrimiento adherido a la cinta adhesiva despegada.

- 30 A: 0 mm
- B: menos de 2 mm
- C: 2 mm a 6 mm
- D: no menos de 5 mm

Prueba de Corrosión Cíclica (CCT)

35 Después de formar la película recubierta por electrodeposición de 20 µm sobre la placa de prueba, el borde y la cara trasera se sellaron con cinta adhesiva, lo que de este modo proporcionó cortes transversales que llegaron hasta el material de base metálica. Una solución de cloruro de sodio acuoso al 5% se incubó a 35 °C, se pulverizó en forma continua durante 2 horas sobre esta muestra en un aparato de prueba de niebla salina mantenido 35 °C, y con una humedad de 95%. Posteriormente, se secó bajo condiciones de 60 °C y con una humedad de 20 a 30% durante 4 horas.

40 Tal secuencia de procedimientos repetida tres veces en 24 horas se definió como un ciclo, y se llevaron a cabo 200 ciclos. A partir de ese entonces, se midió la anchura de la porción de hinchamiento de la película de recubrimiento (ambos lados).

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

Prueba de Niebla Salina (SST)

Después de formar la película recubierta por electrodeposición de 20 µm sobre la placa de prueba, el borde y la cara



## ES 2 606 921 T3

trasera se sellaron con una cinta, lo que de este modo proporcionó cortes transversales que llegaron hasta el material de base metálica. Una solución de cloruro de sodio acuoso al 5% se incubó a 35 °C, se pulverizó en forma continua durante 840 horas sobre esta muestra en un aparato de prueba de niebla salina mantenido 55 °C, y con una humedad de 96%. Después del lavado con agua y secado al aire, una cinta adhesiva "L-PACK LP-24" (nombre comercial, fabricada por Nichiban Co., Ltd.) se adhirió a la porción que incluía los cortes. A continuación, la cinta adhesiva se despegó rápidamente. Se midió la anchura máxima (un lado) del recubrimiento adherido a la cinta adhesiva despegada.

5

A: menos de 2 mm

B: 2 mm a 6 mm

C: no menos de 5 mm

10

Los resultados de la evaluación se sintetizan en las Tablas 4 a 6.

Tabla 4

Ejemplo	Cantidad de película de recubrimiento				Observación de los lodos	Potencia de proyección (%)		Diferencia en la tensión de recubrimiento (V)	Aspecto del recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Cu	In, Al, Sn		210V	160V					
Ejemplo 1	44		5,1	12	B	61	51	30	A	-	A	A
Ejemplo 2	45	3,2	3,3	0,2	B	59	28	40	B	A	A	A
Ejemplo 3	38		2,5	15	B	54	45	40	A	B	A	A
Ejemplo 4	48	5,2	2,2	8	B	56	54	40	A	A	A	A
Ejemplo 5	51	5,5	6	7	A	58	53	20	A	A	A	A
Ejemplo 6	55	3,3	1,8	-	B	56	31	40	A	B	A	A
Ejemplo 7	66	5,2	15	28	B	59	51	20	A	B	A	A
Ejemplo 8	44	3,4	6,6	-	B	55	34	40	A	B	A	A
Ejemplo 9	62	4,6	11	21	B	61	49	30	A	A	A	A
Ejemplo 10	66	5,2	16	22	B	52	44	20	A	B	A	A
Ejemplo 11	34	2,4	2,2	11	B	62	51	20	A	A	A	A
Ejemplo 12	33	2,2	11	18	B	55	48	30	A	B	A	A
Ejemplo 13	88	6,3	18	28	B	55	38	40	B	B	A	A
Ejemplo 14	83	6	3,1	18	B	52	28	40	B	B	B	A
Ejemplo 15	40	2,8	38	12	B	59	44	20	A	B	A	A
Ejemplo 16	51	3,6	3,8	2,5	B	53	27	40	B	A	A	A
Ejemplo 17	55	3,6	5,2	6	B	55	31	40	A	A	A	A
Ejemplo 18	28	2,3	10	18	B	61	55	20	A	B	A	A
Ejemplo 19	45	2	9	4	B	55	47	20	A	A	B	A
Ejemplo 20	38	1,1	2,5	8	B	52	37	40	A	A	A	A
Ejemplo 21	39	2,2	1,8	11	B	55	35	40	A	B	A	A
Ejemplo 22	27	2,5	2,8	7	B	54	31	40	A	B	A	A
Ejemplo 23	32	2,3	4,3	Al (0,2) Sn (12,5)	B	57	47	20	A	B	A	A
Ejemplo 24	28	-	4,1	Al (0,3) Sn (11,8)	B	54	42	20	A	B	B	A
Ejemplo 25	25	-	5,1	Al (0,2) Sn (13,9)	B	52	43	20	A	B	A	A
Ejemplo 26	25	-	5,1	Al (0,2) Sn (13,9)	B	54	45	20	A	B	B	A
Ejemplo 27	55	-	5,2	Sn (12,1)	B	53	42	20	A	A	A	A
Ejemplo 28	35	-	0,9	Sn (13,4)	B	53	43	20	A	B	A	A
Ejemplo 29	62	-	35	Al (0,2) Sn (13,9)	B	60	50	30	A	B	A	A

Tabla 5

	Cantidad de película de recubrimiento				Observación de los lodos	Potencia de proyección (%)		Diferencia en la tensión de recubrimiento (V)	Aspecto del recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Cu	In, Al, Sn		210V	160V					
Ejemplo 30	41		3,1	0,8	B	59	28	40	B	C	A	A
Ejemplo 31	40		2,2	13	B	54	45	40	A	C	A	A
Ejemplo 32	45		2,6	9	B	56	54	40	A	C	A	A
Ejemplo 33	52		6,9	6	A	58	53	20	A	C	A	A
Ejemplo 34	55		2,1	-	B	56	31	40	A	C	A	A
Ejemplo 35	62		17	29	B	59	51	20	A	C	A	A
Ejemplo 36	42		6,9	-	B	55	34	40	A	C	A	A
Ejemplo 37	60		12	25	B	61	49	30	A	C	A	A
Ejemplo 38	68		18	22	B	52	44	20	A	C	A	A
Ejemplo 39	34		2,5	16	B	62	51	20	A	C	A	A
Ejemplo 40	34		16	17	B	55	48	30	A	C	A	A
Ejemplo 41	83		21	26	B	55	38	40	B	C	A	A
Ejemplo 42	79		3,3	19	B	52	28	40	B	C	B	A
Ejemplo 43	44		42	14	B	59	44	20	A	C	A	A
Ejemplo 44	55		2,6	2,8	B	53	27	40	B	C	A	A
Ejemplo 45	58		5,5	6,9	B	55	31	40	A	C	A	A
Ejemplo 46	31		12	21	B	61	55	20	A	C	A	A
Ejemplo 47	44		10	5	B	55	47	20	A	C	B	A
Ejemplo 48	36		2,7	8	B	52	37	40	A	C	A	A

	Cantidad de película de recubrimiento				Observación de los lodos	Potencia de proyección (%)		Diferencia en la tensión de recubrimiento (V)	Aspecto del recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Cu	In, Al, Sn								
Ejemplo 49	36		1,9	14	B	55	35	40	A	C	A	A
Ejemplo 50	29		2,7	8	B	54	31	40	A	C	A	A
Ejemplo 51	32	2,3	4,3	Al (0,2) Sn (12,5)	B	57	47	20	A	C	A	A
Ejemplo 52	28	-	4,1	Al (0,3) Sn (11,8)	B	54	42	20	A	C	B	A
Ejemplo 53	25	-	5,1	Al (0,2) Sn (13,9)	B	52	43	20	A	C	A	A
Ejemplo 54	25	-	5,1	Al (0,2) Sn (13,9)	B	54	45	20	A	C	B	A
Ejemplo 55	55	-	5,2	Sn (12,1)	B	53	42	20	A	C	A	A
Ejemplo 56	35	-	0,9	Sn (13,4)	B	53	43	20	A	C	A	A
Ejemplo 57	65	-	36	Sn (19) Al (0,8)	B	62	53	30	B	C	A	A
Ejemplo 58	61	-	32	Sn (17,5) Al (1,1)	B	60	52	30	B	C	A	A

Tabla 6

	Cantidad de película de recubrimiento			Observación de los lodos	Potencia de proyección (%)		Diferencia en la tensión de recubrimiento (V)	Aspecto del recubrimiento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Cu		210V	160V					
Ejemplo Comparativo 1	52	3,5		B	21	12	80	C	B	C	A
Ejemplo Comparativo 2	48	3,2		B	21	14	80	C	B	C	A
Ejemplo comparativo 3	55	3,2	48	B	39	19	40	B	D	A	B
Ejemplo Comparativo 4	1,8	0,1	1,2	-	55	43	30	B	D	D	C
Ejemplo comparativo 5	0	0	0	-	38	-	-	D	D	D	C

Aplicabilidad industrial

El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de la presente invención es aplicable a los materiales de base metálica, tales como carrocerías de automóviles y partes para ser sometidas a la electrodeposición catiónica.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Un líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que comprende iones de circonio, iones de cobre y otros iones metálicos, y tiene un pH de 1,5 a 6,5, en el que:
- 5 los otros iones metálicos son por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en iones de estaño, iones de indio, iones de aluminio, iones de niobio, iones de tantalio, iones de itrio y iones de cerio;
- la concentración de los iones de circonio se encuentra en el intervalo de 10 a 10.000 ppm;
- la relación de concentración de los iones de cobre a los iones de circonio se encuentra en el intervalo de 0,005 a 1 en una base de masa;
- 10 la relación de concentración de los otros iones metálicos a los iones de cobre se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1.000 en una base de masa; y además comprende un condensado de hidrólisis del compuesto de aminosilano, que se ha obtenido por medio de la realización de la condensación por hidrólisis de un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo amino.
- 15 2. El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dichos otros iones metálicos son iones de estaño y/o iones de aluminio.
3. El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 que además comprende un ion de flúor, en el que la cantidad del ion de flúor libre a un pH de 3,0 se encuentra en el intervalo de 0,1 a 50 ppm.
- 20 4. El líquido de tratamiento de superficies metálicas para el recubrimiento por electrodeposición catiónica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que además comprende un compuesto de quelato.
5. Un método de tratamiento de superficies metálicas que comprende un paso de someter un material de base metálica a un tratamiento de superficies con el líquido de tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 25 6. El método de tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la reivindicación 5 que además comprende los pasos de:
- someter un material de base metálica a un tratamiento de superficies con el líquido de tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4; y
- someter el material de base metálica tratado en su superficie a un recubrimiento por electrodeposición catiónica.
- 30 7. Un material de base metálica que comprende una película de recubrimiento formada por el tratamiento de superficies obtenido por el método de acuerdo con la reivindicación 5.
8. El material de base metálica recubierto por el método de acuerdo con las reivindicaciones 5 y 6.

Fig. 1

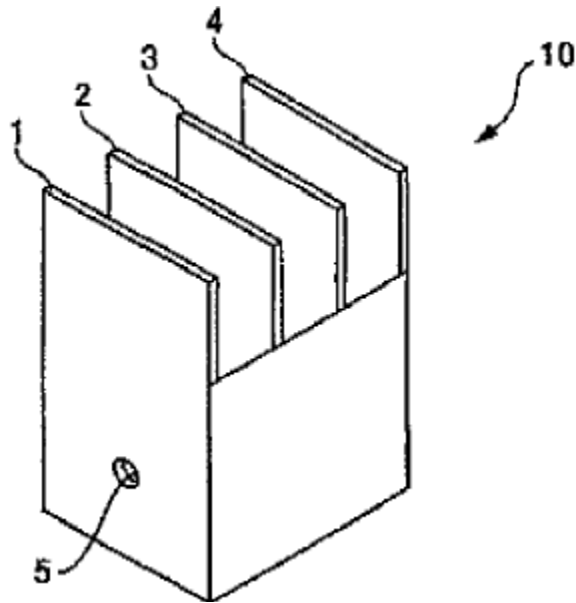


Fig. 2

