

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 777**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C25D 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2008 PCT/JP2008/062608**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2010 WO10004651**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2008 E 08791089 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.03.2017 EP 2309026**

54 Título: **Líquido de tratamiento químico para imprimación de revestimiento de material de acero y método de tratamiento**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2017

73 Titular/es:
HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf , DE

72 Inventor/es:
ISHII, HITOSHI y
NAGASHIMA, YASUHIKO

74 Agente/Representante:
ISERN JARA, Jorge

ES 2 624 777 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

Líquido de tratamiento químico para imprimación de revestimiento de material de acero y método de tratamiento

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una solución de tratamiento de conversión químico para un material de acero que es capaz de llevar a cabo una adhesión de revestimiento excelente así como alta resistencia a la corrosión después del revestimiento. La presente invención también se refiere a un método para conseguir el tratamiento de conversión químico.

10

Antecedentes en la técnica

15 Los métodos convencionales bien conocidos para proporcionar resistencia a la corrosión y adhesión de revestimiento con el material de acero incluyen tratamiento con fosfato de cinc y tratamiento de conversión químico basado en circonio.

El tratamiento con fosfato de cinc se ha usado durante mucho tiempo como tratamiento de conversión químico para el material de acero. El tratamiento con fosfato de cinc es eficaz no solo para el material de acero sino también para materiales basados en cinc y materiales de aleación de aluminio. Sin embargo, la solución usada para el tratamiento con fosfato de cinc contiene como componente principal fósforo que es un elemento de eutrofización o níquel con el riesgo de carcinogenicidad. Además, este proceso está asociado a la generación de una cantidad considerable de lodo. Por lo tanto, el uso del tratamiento con fosfato de cinc está menos favorecido en la actualidad por razones medioambientales.

25

Por el contrario, el tratamiento de conversión químico basado en circonio ha recibido recientemente atención como sustituto del tratamiento con fosfato de cinc dado que este método se puede llevar a cabo con una carga medioambiental reducida. Sin embargo, este método es originalmente una técnica que se ha usado para el material de aleación de aluminio y, por lo tanto, ha sido difícil conseguir un peso de revestimiento suficiente en un material de acero y, además, la adhesión de revestimiento y la resistencia a la corrosión después del revestimiento no fueron del nivel conseguido en el tratamiento con fosfato de cinc. En vista de tal situación, se han propuesto diversas mejoras.

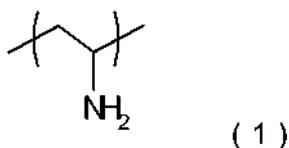
30

Algunas mejoras a modo de ejemplo del tratamiento de conversión químico basado en circonio para un material de acero incluyen las siguientes Literaturas de Patente.

35

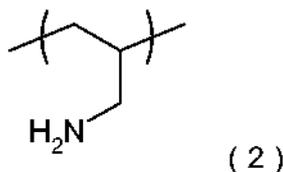
La Literatura de Patente 1 desvela un agente de conversión química que comprende al menos un miembro seleccionado entre circonio, titanio, y hafnio, flúor, y una resina soluble en agua en la que la resina soluble en agua comprende una unidad constitutiva representada por la siguiente fórmula (1):

40 [Fórmula química 1]



45 y/o la siguiente fórmula (2):

[Fórmula química 2]



50 En al menos una parte del mismo.

La Literatura de Patente 2 desvela un pretratamiento de revestimiento que comprende al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en circonio, titanio, y hafnio, flúor, y al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en un agente de acoplamiento de silano que contiene grupos amino, su hidrolizado, y su compuesto de polimerización.

55

Tal tratamiento de conversión químico basado en circonio se puede llevar a cabo con una carga medioambiental reducida, y tal tratamiento es capaz de mejorar la adhesión de revestimiento a los materiales de acero así como la resistencia a la corrosión después del revestimiento.

5 [Literatura de Patente 1] JP 2004-218074 A
[Literatura de Patente 2] JP 2004-218070 A
La Literatura de Patente 3 (CA 2 662 865 A1) desvela soluciones de tratamiento de conversión ácidas para
10 acero, que comprenden un complejo de fluoruro de circonio y una resina que imparte adhesión, por ejemplo, poliamina.

10 Sumario de la invención

Problemas que se resuelven con la invención

15 Sin embargo, aunque puede estar presente cierta mejora en el rendimiento de revestimiento en la comparación con el tratamiento simple de conversión química basado en circonio, tal mejora está aún en la etapa de resultados de evaluación a escala de laboratorio. Además, estas soluciones de la técnica anterior (Literatura de Patente 1 y 2) no son necesariamente técnicas acabadas en vista del entorno corrosivo en el que en realidad se usan los productos y, además, en vista de la productividad en la producción a escala comercial.

20 Por ejemplo, cuando el agente de conversión química que se describe en la Literatura de Patente 1 se usa con un material de acero, la superficie plana del material de acero después del revestimiento tiene una buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, a menudo se forman burbujas en los bordes del material de acero después del ensayo de resistencia a la corrosión, y se observa el pelado del revestimiento en algunos casos. En otras palabras, este agente
25 de conversión química tiene el problema de la adhesión de revestimiento, y este problema no se puede ignorar cuando el material de acero se expone realmente a un entorno corrosivo.

30 En el caso del agente de conversión química que se describe en la Literatura de Patente 1, se puede conseguir un rendimiento de revestimiento suficiente cuando la conversión química se realiza dentro de un período relativamente corto después de la preparación del agente de conversión química. Sin embargo, el rendimiento de revestimiento tiende a disminuir con el aumento del intervalo de tiempo entre la preparación del agente de conversión química y la conversión química. Este problema se puede evitar preparando periódicamente agente de conversión química reciente. Sin embargo, este es un serio problema en vista de la productividad.

35 Ninguno de los agentes de conversión química basado en circonio que se han descrito anteriormente ha tenido éxito en evitar las desventajas inherentes al agente de conversión química basado en circonio tales como el bajo poder de penetración cuando el material de acero se reviste mediante revestimiento por electrodeposición catiónica. La expresión "poder de penetración", como se usa en el presente documento, significa la propiedad que permite que se forme un revestimiento por electrodeposición catiónica incluso en el interior de una estructura de bolsillo.

40 La presente invención es una invención que tiene como objetivo solucionar los problemas que se han descrito anteriormente. Por lo tanto, un objetivo de la presente invención es proporcionar una solución de tratamiento de conversión químico que es capaz de conseguir una excelente adhesión de revestimiento y resistencia a la corrosión después de revestimiento, así como mejorar el poder de penetración en el revestimiento y, en particular, en el
45 revestimiento por electrodeposición de un material de acero. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para llevar a cabo el tratamiento de conversión químico.

Medios para solucionar los problemas

50 Los inventores de la presente invención llevaron a cabo una investigación exhaustiva para solucionar los problemas que se han descrito anteriormente, y se centraron en las propiedades del agente de conversión química basado en circonio cuando una cantidad particular de una polietilenimina que tiene una estructura de red que tiene una distribución de grupos amino de una proporción molar particular se añade al agente de conversión química basado en circonio. De ese modo, la presente invención se completó de acuerdo con los medios de solución (1) a (4).

55 (1) Una solución de tratamiento de conversión químico para un material de acero que es una solución acuosa ácida de pH 3 a 5 que contiene de 50 a 500 ppm en peso de complejo de fluoruro de circonio en términos de Zr, de 5 a 50 ppm en peso de flúor libre, y de un 5 a un 30 % en peso con respecto al Zr de polietilenimina, en la que la polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 600 a 10.000 y la polietilenimina tiene grupos
60 amino primarios, grupos amino secundarios, y grupos amino terciarios en su molécula y la proporción molar de los grupos amino primarios con respecto al contenido total de los grupos amino es al menos un 30 % y la proporción molar de los grupos amino terciarios con respecto al contenido total de los grupos amino es al menos un 15 %.

65 (2) Una solución de tratamiento de conversión químico de acuerdo con el apartado (1) anterior en la que la solución de tratamiento de conversión químico comprende además de 30 a 300 ppm en peso de un complejo de aluminio y flúor en términos de Al y la proporción en peso de Al con respecto a Zr es de un 30 a un 300 %.

(3) Una solución de tratamiento de conversión químico de acuerdo con los apartados (1) o (2) anteriores en la que la solución de tratamiento de conversión químico comprende además al menos un ion metálico seleccionado entre el grupo que consiste en Zn, Sn, y Cu.

5 (4) Un método para llevar a cabo un tratamiento de conversión químico de un material de acero, que comprende las etapas de mantener la solución de tratamiento de conversión químico para pretratamiento de uno cualquiera de los apartados (1) a (3) anteriores de 25 a 60 °C, sumergir el material de acero en o pulverizar el material de acero con la solución de tratamiento de conversión químico para llevar a cabo de ese modo el tratamiento de conversión químico durante 1 a 300 segundos, y aclarar el material de acero con agua.

10 Efectos ventajosos de la invención

La presente invención proporciona una solución de tratamiento de conversión químico para un material de acero que retiene la baja carga medioambiental y la alta resistencia a la corrosión que son los méritos de los agentes de conversión química basados en circonio convencionales, mientras que mejora la mala adhesión de revestimiento y el insuficiente poder de penetración en el revestimiento por electrodeposición que han sido las desventajas de los agentes de conversión química basados en circonio convencionales. La presente invención también proporciona un método de tratamiento de conversión químico. Se espera que el material de acero que se ha sometido a la conversión química mediante la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención para un material de acero exhiba una excelente adhesión de revestimiento así como una resistencia a la corrosión mejorada después de revestimiento en un entorno corrosivo real.

Breve descripción de las figuras

25 [Fig. 1] La Figura 1 es una vista esquemática de la caja usada en el ensayo de caja llevado a cabo para evaluar el poder de penetración del revestimiento.

[Fig. 2] La Figura 2 es una vista en sección transversal para la descripción general del ensayo de caja llevado a cabo para evaluar el poder de penetración del revestimiento.

30 [Fig. 3] La Figura 3 es una vista en perspectiva para la descripción general del ensayo de caja llevado a cabo para evaluar el poder de penetración del revestimiento.

Explicación de los numerales

- 1: caja
- 2: contraelectrodo
- 35 10: orificio
- 12: placa de ensayo (cinta de acero después del revestimiento) (lado exterior: A)
- 13, 14: placa de ensayo (cinta de acero después del revestimiento)
- 15: placa de ensayo (cinta de acero después del revestimiento) (lado interior: G)
- 21, 22: placa lateral (placa de resina de cloruro de vinilo)
- 40 23: placa inferior (placa de resina de cloruro de vinilo)

Mejor modo de llevar a cabo la invención

45 La solución de tratamiento de conversión químico para un material de acero de la presente invención es una solución de tratamiento de conversión químico para depositar un revestimiento de base mediante conversión química mediante lo cual el revestimiento de base se deposita en la superficie limpia del material de acero antes del revestimiento del material de acero. Más específicamente, la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención es la que contiene Zr, F, y polietilenimina y, preferentemente, la que contiene Zr, Al, F, y polietilenimina.

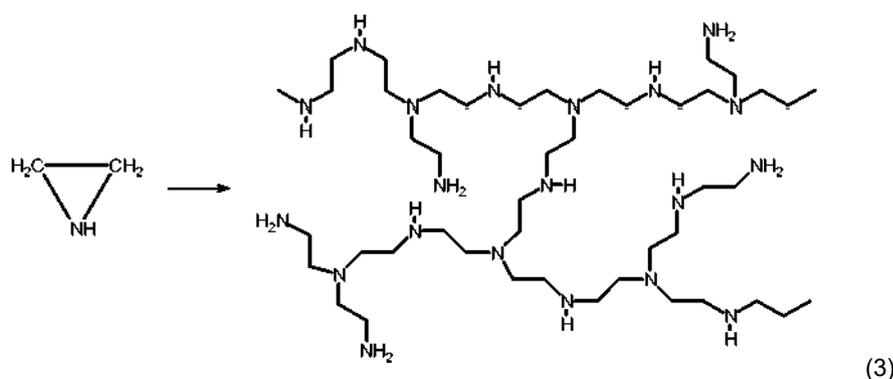
50 (Solución de tratamiento de conversión químico)

La solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención contiene un complejo de fluoruro de circonio. La expresión "complejo de fluoruro de circonio" que se usa en el presente documento significa un ion complejo divalente que tiene una estructura octaédrica que tiene iones fluoruro hexacoordinados alrededor de un ion de circonio tetravalente y, más específicamente, el "complejo de fluoruro de circonio" está representado por ZrF_6^{2-} en la solución de tratamiento de conversión químico. El Zr en el complejo de fluoruro de circonio es el componente principal del revestimiento de conversión química formado mediante el tratamiento de conversión químico de la presente invención, y el revestimiento de conversión química se deposita principalmente en forma de óxido de circonio hidratado para contribuir a las propiedades más básicas, en concreto, la resistencia a la corrosión y la adhesión de revestimiento de un revestimiento para el material de acero mediante su propiedad de barrera y estabilidad química. La fuente del circonio en la solución de tratamiento de conversión químico no se limita de forma particular, y algunas fuentes a modo de ejemplo incluyen nitrato de circonio, sulfato de circonio, acetato de circonio, y fluoruro de circonio, que se pueden usar solas, en combinación, o con otras fuentes. Sin embargo, la solución de tratamiento de conversión químico contiene al menos 6 veces más cantidad molar de fluoruro que de circonio dado que se formaría el complejo de fluoruro de circonio en la solución de tratamiento de conversión químico.

El complejo de fluoruro de circonio que se usa en la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención está a una concentración de 50 a 500 ppm en peso, preferentemente de 70 a 300 ppm en peso, y lo más preferentemente de 100 a 200 ppm en peso en términos del Zr. Cuando la concentración de Zr es demasiado baja, la resistencia a la corrosión después de revestimiento será insuficiente debido al peso de revestimiento insuficiente del revestimiento de conversión químico. Por otra parte, una concentración de Zr excesivamente alta puede dar como resultado una estabilidad inferior de la solución de tratamiento de conversión químico.

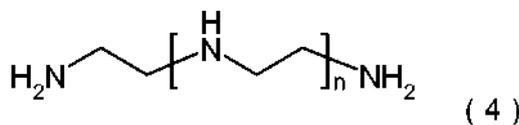
La solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención contiene una polietilenimina. La "polietilenimina" que se usa en la presente invención designa la que tiene una estructura de red en la que se unen un grupo amino primario (-NH₂), un grupo amino secundario (-NH-), y un grupo amino terciario (=N-) mediante dos hidrocarburos unidos mediante un enlace sencillo (-CH₂-CH₂-). Los grupos amino primarios se sitúan en los extremos terminales de la molécula, el grupo amino secundario contribuye a la unión de la estructura de cadena, y el grupo amino terciario forma la ramificación de la estructura. Por lo tanto, la polietilenimina de la presente invención tiene el grupo amino primario, el grupo amino secundario, y el grupo amino terciario. Una estructura molecular habitual se representa mediante la siguiente fórmula estructural (3):

[Fórmula química 3]



Las polietileniminas incluyen no solo las que tienen una estructura de red (3) sino también las que tienen una cadena lineal representada mediante la siguiente fórmula estructural (4). Sin embargo, la polietilenimina de la fórmula estructural (4) está completamente desprovista de grupos amino terciarios, y no se espera que tal polietilenimina tenga la acción de la polietilenimina de la fórmula estructural (3) de la presente invención. Por lo tanto, la polietilenimina de la presente invención es preferentemente la que no contiene la unidad estructural de cadena lineal representada por la fórmula estructural (4). Mientras tanto, una copolietilenimina que incluye un derivado de etilenimina tal como propilenimina como resto de la estructura de red se incluye en la polietilenimina de la presente invención siempre que el peso molecular promedio en peso y la proporción molar de los grupos amino primarios con respecto a los grupos amino terciarios no estén fuera de los intervalos definidos.

[Fórmula química 4]



La polietilenimina se puede producir mediante polimerización por apertura de anillo de etilenimina (C₂H₅N). La polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 300 a 10.000 dado que la polietilenimina no funciona como un polímero cuando el peso molecular promedio en peso es menor de 300 mientras que un peso molecular promedio en peso en exceso de 10.000 da como resultado la dificultad de la incorporación de la polietilenimina en el revestimiento de conversión química y, por lo tanto, un rendimiento de revestimiento insuficiente. Sin embargo, dado que el peso molecular de un compuesto macromolecular tal como la polietilenimina se distribuye dentro de cierto intervalo, es difícil en sentido estricto la adquisición de un compuesto macromolecular comercial que tenga un peso molecular determinado particular y, por lo tanto, la polietilenimina es más preferentemente la que tiene un peso molecular promedio en peso de 600 a 5000 en vista de tal distribución de peso molecular.

La polietilenimina de la presente invención tiene un grupo amino primario, un grupo amino secundario, y un grupo amino terciario en una molécula, y debería tener una proporción molar de grupos amino primarios con respecto a la cantidad total de los grupos amino de al menos un 30 % y una proporción molar de grupos amino terciarios con respecto a la cantidad total de los grupos amino de al menos un 15 %. Más específicamente, la proporción molar de los grupos amino primarios con respecto a la cantidad total de los grupos amino es preferentemente de un 32 a un

50 %, y más preferentemente de un 35 a un 45 %, y la proporción molar de los grupos amino terciarios con respecto a la cantidad total de los grupos amino es preferentemente de un 18 a un 35 %, y más preferentemente de un 20 a un 30 %. La resistencia a la corrosión después del revestimiento es insuficiente cuando la proporción molar de los grupos amino primarios es menos de un 30 % mientras que una proporción molar de los grupos amino terciarios de menos de un 15 % da como resultado no solo el fracaso de conseguir una resistencia a la corrosión suficiente después del revestimiento, sino también un bajo poder de penetración del revestimiento. La expresión "proporción molar" que se usa en el presente documento es la proporción de la cantidad molar de cada grupo amino con respecto a la cantidad molar total de los grupos amino primarios, los grupos amino secundarios, y los grupos amino terciarios en la polietilenimina.

El poder de penetración es la propiedad que permite, en una estructura de un material de acero que tiene una estructura de bolsillo, que la composición de revestimiento alcance y forme un revestimiento regular en el interior de la estructura de bolsillo. En este caso, el revestimiento en el interior de la estructura de bolsillo debería tener al menos el espesor requerido para impartir a la estructura una propiedad anticorrosiva dado que el revestimiento se aplica con el fin de impartir anticorrosión a la estructura de acero. Por lo tanto, el material de acero debería tener al menos un poder de penetración que permita la formación de un revestimiento suficientemente espeso en el interior de la estructura de bolsillo. Además, incluso si el revestimiento formado en el interior de la estructura de bolsillo tuviera el espesor de revestimiento necesario, la formación de un revestimiento de un espesor excesivo en otras partes de la placa da como resultado el aumento económicamente desventajoso de la cantidad de composición de revestimiento usada y, por lo tanto, el espesor del revestimiento formado en el interior de la estructura de bolsillo debería ser tan cercano al espesor de revestimiento formado en otras superficies.

El revestimiento por electrodeposición catiónica tiene un poder de penetración claramente superior en comparación con otros métodos de revestimiento. Sin embargo, el poder de penetración también depende del tipo del revestimiento de base subyacente, y la solución de conversión química basada en circonio es generalmente inferior en poder de penetración en comparación con el agente de conversión química de fosfato de cinc convencional. La polietilenimina que se usa en la presente invención es un componente que es capaz de mejorar el poder de penetración en el revestimiento por electrodeposición catiónica, y su acción tiende a aumentar con el aumento de la proporción molar de los grupos amino terciarios de la polietilenimina como en el caso del factor que contribuye a la adhesión de revestimiento.

La concentración de la polietilenimina en la solución de tratamiento de conversión químico debería estar en una proporción en peso de un 5 a un 30 %, preferentemente de un 7 a un 25 %, y más preferentemente de un 10 a un 20 % con respecto al Zr. Cuando la concentración es demasiado baja, la acción de la polietilenimina de mejorar el revestimiento de conversión química será insuficiente y no se conseguirá el rendimiento de revestimiento del revestimiento resultante. Cuando la concentración es demasiado alta, se suprimirá la deposición del Zr que es el componente principal del revestimiento de conversión química, y esto también dará como resultado el fracaso de conseguir el rendimiento de revestimiento. El rendimiento del revestimiento de conversión química no se determina únicamente mediante la concentración de la polietilenimina en la solución de tratamiento de conversión químico, y el rendimiento deseado se consigue solo después de ajustar la proporción en peso de la polietilenimina con respecto al Zr.

La solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención puede contener además un complejo de flúor y aluminio. La expresión "complejo de flúor y aluminio" que se usa en el presente documento significa un ion complejo que tiene ion de flúor coordinado alrededor de ion de aluminio trivalente y, más específicamente, el "complejo de flúor y aluminio" está representado por $\text{AlF}_{(3-n)}^{n+}$ en la que n es un valor numérico de -1 a +1 tal como AlF_2^- , AlF_3 , o AlF_4^+ aunque n puede no ser un número entero. El aluminio del complejo de flúor y aluminio se deposita junto con el circonio como componentes traza en el revestimiento de conversión química formado por el tratamiento de conversión químico de la presente invención para conseguir la relajación de tensión del revestimiento de conversión química que comprende principalmente el óxido de circonio hidratado de un modo tal que se relaja la tensión del revestimiento de conversión química causada principalmente por el calor de la cocción, y de ese modo mejora además la adhesión entre el revestimiento de conversión química y el material de metal subyacente y, por lo tanto, el rendimiento de revestimiento.

La fuente del aluminio de la solución de tratamiento de conversión químico no se limita de forma particular, y algunas fuentes a modo de ejemplo incluyen nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, hidróxido de aluminio, y fluoruro de aluminio, que se pueden usar solos, en combinación, o con otras fuentes. El aluminio también se puede suministrar en forma de aluminio metálico, y cuando un material de aluminio se somete al tratamiento de conversión químico con el material de acero, se puede detener o reducir el suministro de aluminio de otras fuentes. Sin embargo, la solución de tratamiento de conversión químico debería contener de 2 a 4 veces más cantidad molar de flúor que de aluminio dado que se debería formar el complejo de fluoruro de aluminio en la solución de tratamiento de conversión químico.

La concentración del aluminio en la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención es preferentemente de 30 a 300 ppm en peso, y más preferentemente de 50 a 200 ppm en peso, y la proporción en peso del aluminio con respecto al circonio es preferentemente de un 30 a un 300 %, más preferentemente de un 40 a un 250 %, y aún más preferentemente de un 50 a un 200 %.

La solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención contiene flúor. La fuente de flúor de la solución de tratamiento de conversión químico no se limita de forma particular, y algunas fuentes a modo de ejemplo incluyen fluoruro de circonio, fluoruro de aluminio, ácido fluorhídrico, y fluoruro de amonio, que se pueden usar solas, en combinación, o con otras fuentes.

5 El flúor de la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención forma finalmente un complejo con el Zr y el Al cuando el flúor se suministra de tal fuente. En el complejo de fluoruro de circonio, se coordinan 6 moles de flúor con 1 mol de circonio, y en el complejo de fluoruro de aluminio, se coordinan de 2 a 4 moles de flúor con 1 mol del aluminio. El número de coordinación del flúor con respecto al aluminio no se puede definir de forma particular dado que el número de coordinación varía con el pH de la solución de tratamiento de conversión químico.

10 La solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención contiene un ion fluoruro que no forma el complejo con Zr o Al. Tal ion fluoruro se denomina flúor libre. La concentración de flúor libre es de 5 a 50 ppm en peso, preferentemente de 6 a 30 ppm en peso, y lo más preferentemente de 7 a 20 ppm en peso. Cuando la concentración es demasiado baja, el grabado del material de acero será insuficiente y el revestimiento de conversión química tendrá un peso de revestimiento insuficiente. Esto da como resultado una adhesión de revestimiento reducida y, además, la pérdida de estabilidad de la solución de tratamiento de conversión químico dado que el flúor requerido para la complejación del Zr y el Al será insuficiente. Por el contrario, una concentración excesivamente alta da como resultado un grabado excesivo, que a su vez conduce a un peso de revestimiento insuficiente del revestimiento de conversión química y, por lo tanto, a una baja resistencia a la corrosión después de revestimiento. La concentración de flúor libre se puede medir usando un electrodo de ion de flúor.

15 La solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención debería tener un pH de 3,0 a 5,0. El pH influye en la capacidad de grabado, y la resistencia a la corrosión después del revestimiento también depende del pH. El pH está preferentemente en el intervalo de 3,5 a 4,5. Cuando el pH es demasiado bajo, la capacidad de grabado del material de acero será demasiado alta, conduciendo a un grabado excesivo que da como resultado la disminución del peso de revestimiento del revestimiento de conversión química así como la pérdida de consistencia del revestimiento de conversión química, en concreto, una insuficiente resistencia a la corrosión después del revestimiento. Por el contrario, un pH excesivamente alto da como resultado una capacidad de grabado insuficiente, que también produce la disminución del peso de revestimiento del revestimiento de conversión química y, a su vez, una adhesión de revestimiento reducida. Tal pH excesivamente alto también es desfavorable en vista de la pérdida de estabilidad de la solución de tratamiento de conversión químico.

20 El reactivo que se usa para ajustar el pH de la solución de tratamiento de conversión químico, cuando es necesario el ajuste de pH, no se limita de forma particular. Algunos reactivos a modo de ejemplo incluyen ácidos tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, y ácidos orgánicos y álcalis tales como hidróxido de litio, hidróxido potásico, hidróxido sódico, carbonato sódico, solución de amoniaco, carbonato de amonio, y trietanolamina.

25 Preferentemente, la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención comprende además al menos un ion metálico seleccionado entre Zn, Sn, y Cu. Tal ion metálico es eficaz para mejorar adicionalmente el poder de penetración y, en particular, cuando se emplea el revestimiento por electrodeposición catiónica.

30 La fuente del ion metálico no se limita de forma particular. Sin embargo, algunas fuentes a modo de ejemplo incluyen sales metálicas tales como nitrato, sulfato, y fluoruro. El ion metálico se puede usar, en el caso del Zn, preferentemente de 100 a 2000 ppm en peso y más preferentemente de 500 a 1500 ppm en peso, en el caso del Sn, preferentemente de 10 a 200 ppm en peso y más preferentemente de 15 a 100 ppm en peso, y en el caso del Cu, preferentemente de 5 a 100 ppm en peso y más preferentemente de 10 a 50 ppm en peso. Cuando se usan dos o más de tales iones metálicos en combinación, en intervalo preferente es como se ha descrito anteriormente independientemente de la proporción de la concentración de los otros iones metálicos.

35 La solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención también puede contener un tensioactivo. Cuando se incorpora un tensioactivo, se depositará un revestimiento de conversión química excelente sobre el material de acero incluso si se omiten el desengrasado y la limpieza. Algunos tensioactivos a modo de ejemplo incluyen tensioactivos no iónicos, aniónicos, catiónicos, y anfóteros, y los más preferentes son los tensioactivos no iónicos. Se puede seleccionar cualquier tensioactivo adecuado dependiendo del tipo y la cantidad del componente de aceite presente en el material de acero. La concentración del tensioactivo es por lo general aproximadamente de 100 a 2000 ppm en peso.

40 La solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención se usa para la deposición de un revestimiento de conversión química que comprende principalmente óxido de circonio hidratado en la superficie de un material de acero mediante conversión química. Por lo tanto, es indeseable la presencia de un compuesto que inhiba la reacción de grabado de la superficie y de un compuesto que inhiba la deposición del revestimiento de conversión química estabilizando excesivamente el circonio de la solución de tratamiento de conversión química. Algunos ejemplos de compuestos que inhiben la reacción de grabado de la superficie del material de acero incluyen ácido crómico anhidro y permanganato potásico. Algunos ejemplos de compuestos que inhiben la deposición del revestimiento de conversión química incluyen AEDT, ácido cítrico, y ácido tartárico que exhiben una baja estabilidad

cuando se produce la quelación con circonio.

Por otra parte, es admisible la presencia de un ion metálico tal como Ca, Mg, Fe, Mn, o Ni; un ácido inorgánico tal como ácido fosfórico o ácido fosfórico condensado; sílice, agente de acoplamiento de silano, o una resina que contiene grupos amino distinta de la polietilenimina en la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención. Tales componentes admisibles incluyen inevitablemente componentes incluidos tales como componentes del agente desengrasante que se usa en la etapa previa, componentes en el agua usada, y componentes incluidos en el grabado del material de acero.

(Material de acero). El material que es sujeto de la conversión química mediante la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención es un material de acero. El "material de acero" es una expresión genérica que incluye materiales que comprenden hierro o una aleación de hierro. Algunos ejemplos de tales materiales de acero incluyen tiras de acero tales como cinta de acero laminado en frío, cinta de acero laminada en caliente, y cinta de acero galvanizada con cinc, tuberías de acero, y coladas. Los materiales de acero también incluyen estructuras combinadas producidas por conformado, unión y/o ensamblado de uno o más de tales materiales. Además, aunque la solución de tratamiento de conversión químico y el método de tratamiento de conversión químico de la presente invención son particularmente eficaces cuando se usan para un material de acero, también son eficaces en cierta medida cuando se usan para un material metálico distinto del material de acero. Por lo tanto, las estructuras combinadas pueden contener una parte que comprende un material distinto del material de acero tal como placa de aleación de magnesio o aluminio.

(Pretratamiento). El material de acero se limpia preferentemente por desengrasado antes del tratamiento de conversión químico de la presente invención. El método usado para el desengrasado no se limita de forma particular, y se puede usar cualquier método conocido en la técnica para el desengrasado.

(Método de conversión química). El método que se usa para llevar a cabo el tratamiento de conversión químico del material de acero de acuerdo con las presentes reivindicaciones es el de pulverización e inmersión, y lo más preferente es la inmersión en vista de la facilidad relativa de deposición del revestimiento de conversión química en la superficie del material de acero.

El tratamiento de conversión químico de la presente invención se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 25 a 60 °C. Cuando la temperatura es demasiado baja, el peso de revestimiento de Zr del revestimiento de conversión química será insuficiente. El uso de una temperatura excesivamente alta es económicamente desventajoso.

El tiempo usado para llevar a cabo el tratamiento de conversión químico de la presente invención es de 1 a 300 segundos dado que se consigue fácilmente un peso de revestimiento favorable del revestimiento de conversión química cuando el tiempo esta dentro del tal intervalo.

(Tratamiento posterior). Después del tratamiento de conversión químico de la presente invención, el material de acero se aclara preferentemente con agua. El método usado para el aclarado con agua no se limita de forma particular a ningún método particular, y algunos métodos a modo de ejemplo incluyen inmersión en y pulverización del agua. La solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención contiene diversas sales metálicas y la sal metálica que permanece en la superficie del acero será la causa de la adhesión insuficiente del revestimiento posterior. El aclarado con agua también se puede efectuar en dos o más etapas para mejorar de ese modo la eficacia del aclarado. La calidad del agua usada para el aclarado no se limita de forma particular dado que la calidad deseable del agua se determina mediante el tipo de revestimiento aplicado en la etapa posterior. Sin embargo, la concentración de la sal metálica remanente es preferentemente aproximadamente un 1 % en peso y, más preferentemente, hasta un 0,1 % en peso de la solución de tratamiento de conversión químico.

(Revestimiento de conversión química). La superficie del material de acero tratado mediante conversión química usando la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención tiene un revestimiento de conversión química adherido a ella. El revestimiento de conversión química comprende principalmente óxido de circonio hidratado, y también contiene cierta cantidad de polietilenimina.

El peso de revestimiento de Zr del revestimiento de conversión química es preferentemente de 10 a 100 mg/m², y más preferentemente de 20 a 60 mg/m². Un peso de revestimiento de Zr excesivamente bajo da como resultado una insuficiente resistencia a la corrosión después de revestimiento, mientras que un peso de revestimiento de Zr excesivamente alto da como resultado una mala adhesión de revestimiento. El peso de revestimiento de Zr se puede medir generalmente de forma cuantitativa mediante espectroscopía fluorescente de rayos X.

A continuación, se describen los antecedentes y la postulación de la forma en que los inventores de la presente invención descubrieron que el revestimiento de conversión química obtenido mediante el uso de la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención proporciona al material de acero una adhesión de revestimiento y una resistencia a la corrosión después de revestimiento excelentes y completaron la presente invención basándose en tal descubrimiento.

Se conoce en la técnica que la inclusión de resina que contiene un grupo amino primario mejora la resistencia a la corrosión y otro rendimiento de revestimiento en el revestimiento de conversión química basado en circonio. Sin embargo, la resina que contiene un grupo amino primario no mejora la adhesión de revestimiento o el poder de penetración en el revestimiento por electrodeposición. Con respecto a tal resina que contiene el grupo amino primario, los inventores de la presente invención descubrieron que la adhesión de revestimiento y el poder de penetración en el revestimiento por electrodeposición se pueden mejorar si se introduce un grupo amino terciario en tal resina que contiene el grupo amino primario. Además, dado que los inventores también descubrieron que estas tres propiedades varían dependiendo de la proporción molar de los grupos amino primarios con respecto a los grupos amino terciarios de los grupos amino primarios, secundarios, y terciarios de la resina, la proporción molar de los grupos amino primarios con respecto a los grupos amino terciarios se limitó hasta cierto intervalo preferente para satisfacer simultáneamente estas tres propiedades. De ese modo, se completó la presente invención.

Por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano en el agente de conversión química basado en circonio desempeña el efecto esperado si la adsorción sobre la superficie del material de acero y la reacción de condensación transcurren de forma ideal. Sin embargo, debido al mecanismo de reacción del agente de acoplamiento de silano, la condensación del grupo silanol transcurre en solución acuosa hasta que el agente de acoplamiento de silano se vuelve finalmente insoluble, y ya no se espera más adsorción sobre la superficie del material de acero. En otras palabras, el efecto del agente de acoplamiento de silano se reduce con el paso del tiempo.

Por otra parte, diversas resinas que contienen grupos amino que se usan en el agente de conversión química basado en circonio disfrutan de una buena estabilidad a largo plazo y consiguen resistencia a la corrosión después del revestimiento de conversión química. Sin embargo, la adhesión de revestimiento no fue necesariamente suficiente. Los inventores de la presente invención realizaron diversas investigaciones centrándose en la resina que contiene grupos amino que tiene el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión después de revestimiento.

Los grupos amino de la polietilenimina usada en la presente invención incluyen grupos amino primarios, grupos amino secundarios, y grupos amino terciarios. La resina que contiene grupos amino que se ha usado para incorporación en el agente de conversión química basado en circonio fue la resina que contenía principalmente grupos amino primarios y, en el caso de tal resina, la resistencia a la corrosión después del revestimiento de conversión química se pudo mejorar aumentando la proporción molar de los grupos amino primarios mientras que la mejora de la adhesión de revestimiento fue insuficiente. Por el contrario, los inventores descubrieron que la adhesión de revestimiento se puede mejorar drásticamente aumentando la proporción molar de los grupos amino terciarios en la resina que contiene grupos amino mientras que tal aumento tiene un pequeño efecto en la mejora de la resistencia a la corrosión después del revestimiento. Mientras tanto, el aumento de la proporción molar de los grupos amino secundarios no tuvo ni el efecto de mejorar la resistencia a la corrosión después del revestimiento de conversión química ni el efecto de mejorar la adhesión de revestimiento. En otras palabras, los inventores descubrieron que la resistencia a la corrosión después del revestimiento y la adhesión de revestimiento se satisfacían simultáneamente solo cuando los grupos amino primarios y los grupos amino terciarios estaban presentes simultáneamente en cierta proporción molar en la molécula de la resina que contiene grupos amino, y la presente invención se completó basándose en tal descubrimiento.

De las diversas resinas que contienen grupos amino, una polietilenimina que tiene una estructura tridimensional, en concreto, una estructura de red tiene la mayor proporción molar de grupos amino por molécula, y la polietilenimina también permite el ajuste de la proporción molar de los grupos amino primarios con respecto a los grupos amino terciarios hasta cierto punto. Por lo tanto, la polietilenimina que puede contener simultáneamente los grupos amino primarios y los grupos amino terciarios en una proporción molar considerable es altamente adecuada para la resina que contiene grupos amino para el agente de conversión química basado en circonio. Los inventores descubrieron que el rendimiento de revestimiento se puede mejorar adicionalmente limitando el contenido tanto de los grupos amino primarios como de los grupos amino terciarios al intervalo más preferente, y la presente invención se completó basándose en tal descubrimiento.

(Revestimiento). A continuación, se reviste el material de acero que se ha sometido al tratamiento de conversión químico mediante la solución de tratamiento de conversión químico de la presente invención y se ha aclarado. El revestimiento aplicado no se limita a ningún tipo particular, y algunos revestimientos a modo de ejemplo incluyen los conocidos en la técnica tales como revestimiento en disolvente, revestimiento basado en agua, revestimiento por electrodeposición, y revestimiento en polvo. En el caso de revestimiento en disolvente o revestimiento en polvo, el material de acero se seca por goteo preferentemente dado que el agua presente en la superficie del material de acero es indeseable para el revestimiento. La etapa de secado no se requiere particularmente en otros casos.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describe con mayor detalle por referencia a Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

La naturaleza de la resina que contiene grupos amino tal como polietilenimina se muestra en la Tabla 1. La composición y la naturaleza de la solución de tratamiento de conversión químico, las condiciones del tratamiento de conversión químico, las propiedades del revestimiento de conversión química, y el rendimiento de revestimiento se describen en la Tabla 2.

5 (Material de acero). Se usó para el material de acero cinta de acero laminado en frío [SPCC (JIS 3141) (70 x 150 x 0,8 mm) fabricada por Paltek Corporation] o cinta de acero galvanizado en caliente aleado [SGCC F06MO (JIS G3302) (70 x 150 x 0,8 mm) fabricada por Paltek Corporation].

10 (Polietilenimina). Las polietilenimas usadas fueron EPOMIN SP-006 (A1), EPOMIN SP-200 (B1) y EPOMIN SP-1000 (B2) fabricadas por Nippon Shokubai Co., Ltd.; y Lupasol FG, G20, G35, y G100 (A2 a A5) fabricadas por BASF. La polialilamina usada fue PAA01 (B4) fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd.

15 El peso molecular promedio en peso se midió mediante GPC. La medición se llevó a cabo usando maltotriosa, maltoheptaosa, y pululano de diversos pesos moleculares para la sustancia patrón, y el peso molecular se determinó en términos de pululano usando un aparato de GPC (HPC-8200 fabricado por Toso Co., Ltd.) por medición de RI (diferencia en el índice de refracción). La proporción molar de los grupos amino primarios con respecto a los grupos amino terciarios en la molécula se midió por RMN a una temperatura de al menos 90 °C. Más específicamente, la proporción molar se midió usando el principio de que el átomo de carbono adyacente al grupo amino primario, el átomo de carbono adyacente al grupo amino secundario, y el átomo de carbono adyacente al grupo amino terciario muestran respectivamente diferentes desplazamientos químicos, y la proporción molar de los grupos amino se calculó a partir de los resultados del análisis de picos de RMN ¹³C. El cálculo se llevó a cabo usando la siguiente ecuación:

25 grupos amino primarios: grupos amino secundarios: grupos amino terciarios = $[I_{39,4} + I_{41,2}] : [I_{47,2} + I_{49,0} + I_{52,0}] / 2] : [I_{52,8} + I_{54,6} + I_{57,8}] / 3$ en la que I_n indica el valor del desplazamiento químico del pico a n ppm.

30 (Pretratamiento). Se pulverizó una cinta de acero laminado en frío y una cinta de acero galvanizado en caliente aleado durante 120 segundos en su superficie con un agente desengrasante [FC-E2001 fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd] que se había calentado a 40 °C para el desengrasado de la cinta de acero y retirar de ese modo el aceite anticorrosivo. A continuación, la cinta de acero laminado en frío se aclaró por pulverización de agua en su superficie para la retirada del agente desengrasante.

35 (Tratamiento de conversión químico). La cinta de acero laminado en frío o la cinta de acero galvanizado en caliente aleado que se había aclarado con agua como se ha descrito anteriormente se sumerge a continuación en la solución de tratamiento de conversión químico que tiene la composición que se describe posteriormente a 40 °C durante 90 segundos para permitir de ese modo la deposición y adhesión del revestimiento de conversión química.

40 (Tratamiento posterior). La cinta de acero laminado en frío o la cinta de acero galvanizado en caliente aleado que tiene el revestimiento de conversión química depositado y adherido se aclara a continuación con agua por pulverización de agua desionizada durante 30 segundos.

45 (Revestimiento por electrodeposición). La cinta de acero laminado en frío o la cinta de acero galvanizado en caliente aleado que había experimentado la conversión química se sometió a continuación a electrólisis catódica a una tensión constante durante 180 segundos usando una composición de revestimiento por electrodeposición [fabricada por Kansai Paint Co., Ltd.: GT-10HT] y usando una placa de acero inoxidable (SUS304) para el ánodo para depositar de ese modo el revestimiento en la superficie completa de la cinta de acero. La cinta de acero se aclaró a continuación con agua y se coció a 170 °C durante 20 minutos para formar de ese modo el revestimiento. El revestimiento se ajustó a un espesor de 20 μm controlando la tensión. La cinta de acero laminado en frío o la cinta de acero galvanizado en caliente aleado que había experimentado la conversión química y el aclarado por pulverización no se secó antes del revestimiento por electrodeposición.

(Revestimiento en disolvente)

55 La cinta de acero laminado en frío o la cinta de acero galvanizado en caliente aleado que había experimentado la conversión química se revistió a continuación por pulverización usando una composición de revestimiento en disolvente [Amilac TP-37 fabricada por Kansai Paint Co., Ltd.] hasta un espesor (espesor después de secado) de 30 μm y se coció a 140 °C durante 20 minutos. La cinta de acero laminado en frío o la cinta de acero galvanizado en caliente aleado que había experimentado la conversión química y el aclarado por pulverización se secó a 100 °C durante 10 minutos antes del revestimiento en disolvente.

65 (Concentración de flúor libre de la solución de tratamiento de conversión químico). Se prepararon dos soluciones patrón de flúor que contenían un 50 % en volumen de TISAB cada una habiéndose ajustado la concentración de flúor de 5 ppm a 50 ppm por adición de NaF. Se calibró el medidor de ion de flúor usando estas soluciones patrón de flúor, y la solución de tratamiento de conversión químico se midió directamente para la concentración de flúor libre.

(Peso de revestimiento de Zr del revestimiento de conversión química). El peso de revestimiento de Zr del revestimiento de conversión química se midió cuantitativamente usando un espectrómetro fluorescente de rayos X (XRF) [ZSX Primus II fabricado por RIGAKU]. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5 (Evaluación de la resistencia a la corrosión después del revestimiento)

Se llevó a cabo un ensayo de pulverización de sal (JIS-Z2371-2000) después de formar cortes transversales sobre la cinta de acero laminado en frío después del revestimiento o la cinta de acero galvanizado en caliente aleado con un cuchillo de corte, y se midió el ancho de formación de burbujas lateral individual en el corte transversal después de 1000 horas. Los resultados se evaluaron de acuerdo con los siguientes criterios:

- A: menos de 2 mm
- B: al menos 2 mm y menos de 4 mm
- C: al menos 4 mm y menos de 6 mm
- D: al menos 6 mm

(Evaluación de la adhesión de revestimiento). Después del revestimiento, la cinta de acero laminado en frío o la cinta de acero galvanizado en caliente aleado se sumergió en aceite hirviendo durante 1 hora, y se formaron cortes transversales con un cuchillo de corte. La parte central del corte transversal se hizo hasta una profundidad de 4 mm con un medidor de ensayo Erichsen. A continuación se adhirió una cinta adhesiva y se tiró de ella para medir el porcentaje de área de pelado. Los resultados se evaluaron de acuerdo con los siguientes criterios:

- A: menos de un 5 %
- B: al menos un 5 % y menos de un 10 %
- C: al menos un 10 % y menos de un 30 %
- D: al menos un 30 %

(Poder de penetración del revestimiento por electrodeposición). Se proporcionaron cuatro placas metálicas 12 a 15 del mismo tipo, y se formó un orificio 10 que tenía un diámetro de 8 mm en tres placas metálicas 12 a 14 de las 4 placas metálicas. El orificio 10 se formó en el centro en dirección vertical, y en la dirección axial, a una posición de 50 mm de un lado menor del rectángulo (de un modo tal que la distancia entre el centro del orificio y un lado menor del rectángulo es 50 mm) y a 100 mm del otro lado menor del rectángulo. A continuación, se montó una caja de cuatro placas como se muestra en la Figura 1 usando estas cuatro placas 12 a 15 de acero y tres placas 21 a 23 de resina de cloruro de vinilo. En la Figura 1, las cuatro placas 12 al 15 de acero se disponen paralelas entre sí de un modo tal que la distancia entre las placas adyacentes sea 20 mm para todas las placas, y mientras las placas 12 a 14 de acero tienen el orificio 10, la placa 15 de acero no tiene ningún orificio. El lado de la placa 12 de acero que no está frente a la placa 13 de acero se denominó superficie A, mientras que la superficie de la placa 15 de acero que está enfrente de la cinta 14 de acero se denominó superficie G.

A continuación, como se muestra en la Figura 1, se adhirieron, respectivamente, dos placas 21 y 22 de resina de cloruro de vinilo mediante una cinta adhesiva a los lados mayores de las cuatro placas metálicas de un modo tal que cada placa de cloruro de vinilo estuviera en contacto con el lado mayor de todas las placas de acero. La placa 23 de resina de cloruro de vinilo también se adhirió mediante una cinta adhesiva de un modo tal que la placa estuviera en contacto con el lado menor de las cuatro placas metálicas, y formar de ese modo la caja 1 de cuatro placas.

A continuación, la caja 1 de cuatro placas y el contraelectrodo 2 se dispusieron como se muestra en las Figuras 2 y 3. Más específicamente, la caja de cuatro placas se dispuso de un modo tal que la placa metálica 12 que tenía el orificio 10 formado en la misma estaba en lado cerca del contraelectrodo 2. Se llevó a cabo el cableado para cortocircuitar las cuatro placas metálicas 12 a 15. La Figura 2 es una vista en sección transversal del centro del lado menor de la placa metálica, y la Figura 3 es una vista en perspectiva. Se ha de observar que las placas 21 y 22 de resina de cloruro de vinilo se omiten en la Figura 2. Se usó una placa de acero inoxidable (SUS304) de 70 x 150 x 0,55 mm que tenía una superficie (la superficie que no está frente a la caja de cuatro placas) aislada con una cinta aislante para el contraelectrodo 2. Se llenó con pintura de electrodeposición ("GT-10HT" fabricada por Kansai Paint Co., Ltd.) hasta que las placas metálicas 12 a 15 y el contraelectrodo se sumergieron hasta una profundidad de 90 mm desde la superficie del líquido. La pintura se mantuvo a una temperatura de 28 °C, y se llevó a cabo la electrodeposición mientras se agitaba la pintura con un agitador.

En las condiciones que se han descrito anteriormente, se depositó un revestimiento sobre la superficie de las placas metálicas 12 a 15 de la caja de cuatro placas mediante electrólisis catódica usando el contraelectrodo para el ánodo. La electrólisis catódica se llevó a cabo con una tensión predeterminada durante 180 segundos usando un rectificador. La tensión se ajustó de un modo tal que el revestimiento sobre la superficie A de la caja de cuatro placas tuviera un espesor de 20 µm. Después de la electrólisis, cada una de las placas metálicas 12 a 15 se aclaró con agua, y se coció a 170 °C durante 20 minutos para formar el revestimiento.

El espesor del revestimiento formado sobre la superficie G se midió mediante un medidor electromagnético de espesor de revestimiento. El espesor se evaluó de acuerdo con los siguientes criterios. Se usó el promedio del

espesor de revestimiento medido en 10 ubicaciones seleccionadas aleatoriamente para el espesor del revestimiento de la superficie G.

- 5 A: al menos 10 μm
 B: al menos 8 μm y menos de 10 μm
 C: al menos 6 μm y menos de 8 μm , y
 D: menos de 6 μm

10 A continuación, se describe el método que se usa para preparar la solución de tratamiento de conversión químico usada en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos. Las polietileniminas A1 a A5 y B1 a B3 y la polialilamina B4 tenían la naturaleza que se muestra en la Tabla 1.

15 (Ejemplo 1). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (60 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (40 ppm en peso en términos de Al) ($\text{Al/Zr} = 67\%$), polietilenimina A1 (con una proporción en peso de un 28 % con respecto al Zr (17 ppm en peso)), y ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 6 ppm en peso), y el pH se ajustó a 4,8 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 45 °C. La polietilenimina A1 tenía una proporción de grupos amino primarios de un 35 % en moles, una proporción de grupos amino secundarios de un 35 % en moles, una proporción de grupos amino terciarios de un 30 % en moles, y un peso molecular promedio en peso de 600. La expresión "proporción de grupos amino" que se usa en el presente documento es la proporción molar de los grupos amino. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío y la placa de acero galvanizado en caliente aleado para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

25 (Ejemplo 2). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (100 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (50 ppm en peso en términos de Al) ($\text{Al/Zr} = 50\%$), polietilenimina A2 (con una proporción en peso de un 10 % con respecto al Zr (10 ppm en peso)), y ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 10 ppm en peso), y el pH se ajustó a 4,0 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 30 °C. La polietilenimina A2 tenía una proporción de grupos amino primarios de un 44 % en moles, una proporción de grupos amino secundarios de un 38 % en moles, una proporción de grupos amino terciarios de un 18 % en moles, y un peso molecular promedio en peso de 800. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

35 (Ejemplo 3). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (100 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (50 ppm en peso en términos de Al) ($\text{Al/Zr} = 50\%$), nitrato de cobre (20 ppm en peso en términos de Cu), y polietilenimina A2 (con una proporción en peso de un 10 % con respecto al Zr (10 ppm en peso)), y ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 10 ppm en peso), y el pH se ajustó a 4,0 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 30 °C. La polietilenimina A2 tenía una proporción de grupos amino primarios de un 44 % en moles, una proporción de grupos amino secundarios de un 38 % en moles, una proporción de grupos amino terciarios de un 18 % en moles, y un peso molecular promedio en peso de 800. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

50 (Ejemplo 4). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (200 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (100 ppm en peso en términos de Al) ($\text{Al/Zr} = 50\%$), polietilenimina A3 (con una proporción en peso de un 6 % con respecto al Zr (12 ppm en peso)), ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 20 ppm en peso), y el pH se ajustó a 4,0 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. La polietilenimina A3 tenía una proporción de grupos amino primarios de un 39 % en moles, una proporción de grupos amino secundarios de un 36 % en moles, una proporción de grupos amino terciarios de un 25 % en moles, y un peso molecular promedio en peso de 1300. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

60 (Ejemplo 5). Se añadieron fluoruro de amonio y circonio (400 ppm en peso en términos de Zr), fluoruro de aluminio (130 ppm en peso en términos de Al) ($\text{Al/Zr} = 33\%$), polietilenimina A4 (con una proporción en peso de un 20 % con respecto al Zr (80 ppm en peso)), y fluoruro de amonio e hidrógeno (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 45 ppm en peso), y el pH se ajustó a 4,0 con bicarbonato de amonio para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. La polietilenimina A4 tenía una proporción de grupos amino primarios de un 38 % en moles, una proporción de grupos amino secundarios de un 36 % en moles, una proporción de grupos amino terciarios de un 26 % en moles, y un peso molecular promedio en peso de 2000. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

(Ejemplo 6). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (100 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (280 ppm en peso en términos de Al) ($Al/Zr = 280\%$), y polietilenimina A5 (con una proporción en peso de un 30 % con respecto al Zr (30 ppm en peso)), ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 20 ppm en peso), y el pH se ajustó a 4,0 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. La polietilenimina A5 tenía una proporción de grupos amino primarios de un 36 % en moles, una proporción de grupos amino secundarios de un 37 % en moles, una proporción de grupos amino terciarios de un 27 % en moles, y un peso molecular promedio en peso de 5000. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío y la placa de acero galvanizado en caliente aleado para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

(Ejemplo 7). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (200 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (150 ppm en peso en términos de Al) ($Al/Zr = 75\%$), polietilenimina A4 (con una proporción en peso de un 8 % con respecto al Zr (15 ppm en peso)), y ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 20 ppm en peso), y el pH se ajustó a 3,2 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

(Ejemplo 8). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (200 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (150 ppm en peso en términos de Al) ($Al/Zr = 75\%$), nitrato de cinc (1000 ppm en peso en términos de Zn), polietilenimina A4 (con una proporción en peso de un 8 % con respecto al Zr (15 ppm en peso)), y ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 20 ppm en peso), y el pH se ajustó a 3,2 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

(Ejemplo 9). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (300 ppm en peso en términos de Zr), polietilenimina A3 (con una proporción en peso de un 5 % con respecto al Zr (15 ppm en peso)), y ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 30 ppm en peso), y el pH se ajustó a 4,0 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

(Ejemplo 10). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (300 ppm en peso en términos de Zr), fluoruro de estaño (20 ppm en peso en términos de Sn), polietilenimina A3 (con una proporción en peso de un 5 % con respecto al Zr (15 ppm en peso)), y ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 30 ppm en peso), y el pH se ajustó a 4,0 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

(Ejemplo Comparativo 1). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (40 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (130 ppm en peso en términos de Al) ($Al/Zr = 325\%$), y polietilenimina B2 (con una proporción en peso de un 33 % con respecto al Zr (33 ppm en peso)), ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 10 ppm en peso), y el pH se ajustó a 5,2 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. La polietilenimina B2 tenía una proporción de grupos amino primarios de un 25 % en moles, una proporción de grupos amino secundarios de un 50 % en moles, una proporción de grupos amino terciarios de un 25 % en moles, y un peso molecular promedio en peso de 75000. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío y la placa de acero galvanizado en caliente aleado para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

(Ejemplo Comparativo 2). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (200 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (100 ppm en peso en términos de Al) ($Al/Zr = 50\%$), y polietilenimina B3 (con una proporción en peso de un 13 % con respecto al Zr (25 ppm en peso)), ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 20 ppm en peso), y el pH se ajustó a 4,0 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. La polietilenimina B3 fue una polietilenimina de cadena lineal (pentaetilenhexamina) que tenía una proporción de grupos amino primarios de un 33 % en moles, una proporción de grupos amino secundarios de un 67 % en moles, una proporción de grupos amino terciarios de un 0 % en moles, y un peso molecular de 204. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

(Ejemplo Comparativo 3). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (200 ppm en peso en términos de Zr), nitrato de aluminio (100 ppm en peso en términos de Al) (Al/Zr = 50 %), y polietilenimina B1 (con una proporción en peso de un 25 % con respecto al Zr (50 ppm en peso)), ácido fluorhídrico al 55 % (en una cantidad tal que la concentración de flúor libre es 55 ppm en peso), y el pH se ajustó a 2,8 con solución de amoníaco al 3 % para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. La polietilenimina B1 tenía una proporción de grupos amino primarios de un 35 % en moles, una proporción de grupos amino secundarios de un 35 % en moles, una proporción de grupos amino terciarios de un 30 % en moles, y un peso molecular promedio en peso de 20000. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

(Ejemplo Comparativo 4). Se añadieron solución acuosa al 40 % de ácido hexafluorocircónico (100 ppm en peso en términos de Zr) y polialilamina B4 (con una proporción en peso de un 500 % con respecto al Zr (500 ppm en peso)), y el pH se ajustó a 4,0 con hidróxido sódico para preparar de ese modo una solución de tratamiento de conversión químico. La solución se calentó a 40 °C. La polialilamina B4 tenía una proporción de grupos amino primarios de un 100 % en moles y un peso molecular promedio en peso de 1000. Este Ejemplo Comparativo 4 es un intento de reproducir exactamente la solución de tratamiento de conversión químico del Ejemplo 2 de la Literatura de Patente 1. Esta solución de tratamiento de conversión químico se usó para el tratamiento de conversión químico de la placa de acero laminado en frío para depositar de ese modo un revestimiento de conversión química.

La composición de la solución de tratamiento de conversión químico (concentración de Zr, concentración de Al, Zr/Al, concentración de ion de flúor libre, concentración del ion metálico añadido, pH, proporción molar de los grupos amino, peso molecular promedio en peso, concentración, concentración con respecto a Zr), el tipo de la placa de acero, el peso de revestimiento de Zn del revestimiento de conversión química, y las propiedades del revestimiento por electrodeposición (resistencia a la corrosión después del revestimiento, adhesión de revestimiento, y poder de penetración) y las propiedades del revestimiento en disolvente (resistencia a la corrosión después del revestimiento y la adhesión de revestimiento) de los Ejemplos 1 a 10 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4 se muestran conjuntamente en la Tabla 2.

[Tabla 1]

Código	Nombre de la resina	Proveedor	Nombre del producto	N.º de producto	Grupos amino primarios	Grupos amino secundarios	Grupos amino terciarios	Peso molecular	Notas
A1	Polietilénimina	Nippon Shokubai	EPOMIN	SP-006	35 %	35 %	30 %	600	Polietilénimina la reivindicación 1
A2	Polietilénimina	BASF	Lupasol	FG	44 %	38 %	18 %	800	Polietilénimina la reivindicación 1
A3	Polietilénimina	BASF	Lupasol	G20	39 %	36 %	25 %	1300	Polietilénimina la reivindicación 1
A4	Polietilénimina	BASF	Lupasol	G35	38 %	36 %	26 %	2000	Polietilénimina la reivindicación 1
A5	Polietilénimina	BASF	Lupasol	G100	36 %	37 %	27 %	5000	Polietilénimina la reivindicación 1
B1	Polietilénimina	Nippon Shokubai	EPOMIN	SP-200	35 %	35 %	30 %	20000	El peso molecular es mayor que el límite superior
B2	Polietilénimina	Nippon Shokubai	EPOMIN	SP-1000	25 %	50 %	25 %	75000	Amino primario es menor que el límite inferior; el peso molecular excede el límite superior
B3	Polietilénimina	TOSOH	Pentaetilénhexamina de cadena lineal		33 %	67 %	0 %	204	Amino terciario es menor que el límite inferior; el peso molecular es menor que el límite inferior; cadena lineal
B4	Poliailamina	Nittobo	PAA	01	100 %	0 %	0 %	1000	Amino terciario es menor que el límite inferior; no es una polietilénimina

[Tabla 2-1]

E. y E. C.	Solución de tratamiento de conversión químico											Polietilenoimina						Temp. de tratamiento [°C]
	Conc. de Zr [ppm]	Conc. de Al [ppm]	Al/Zr	Conc. de F libre [ppm]	Conc. de Cu [ppm]	Conc. de Zn [ppm]	Conc. de Sn [ppm]	pH	Código	Amino primario	Amino terciario	Peso molecular	Conc. [ppm]	Proporción de Zr				
E. 1	60	40	67 %	6	-	-	-	4,8	A1	35 %	30 %	600	17	28 %	45			
E. 2	100	50	50 %	10	-	-	-	4,0	A2	44 %	18 %	800	10	10 %	30			
E. 3	100	50	50 %	10	Cu: 20	-	-	4,0	A2	44 %	18 %	800	10	10 %	30			
E. 4	200	100	50 %	20	-	-	-	4,0	A3	39 %	25 %	1300	12	6 %	40			
E. 5	400	130	33 %	45	-	-	-	4,0	A4	38 %	26 %	2000	80	20 %	40			
E. 6	100	280	280 %	20	-	-	-	4,0	A5	36 %	27 %	5000	30	30 %	40			
E. 7	200	150	75 %	20	-	-	-	3,2	A4	38 %	26 %	2000	15	8 %	40			
E. 8	200	150	75 %	20	-	Zn: 1000	-	3,2	A4	38 %	26 %	2000	15	8 %	40			
E. 9	300	0	0 %	30	-	-	-	4,0	A3	39 %	25 %	1300	15	5 %	40			
E. 10	300	0	0 %	30	-	-	Sn: 20	4,0	A3	39 %	25 %	1300	15	5 %	40			
E. C. 1	40	130	325 %	10	-	-	-	5,2	B2	25 %	25 %	75000	13	33 %	40			
E. C. 2	200	100	50 %	20	-	-	-	4,0	B3	33 %	0 %	204	25	13 %	40			
E. C. 3	200	100	50 %	55	-	-	-	2,8	B1	35 %	30 %	20000	50	25 %	40			
E. C. 4****	100	0	0 %	30	-	-	-	4,0	B4	100 %	0 %	1000	500	500 %	40			

[Tabla 2-2]

E. y E. C.	Cinta de acero	Peso de revestimiento de Zr [mg/m ²]	Rendimiento de revestimiento				
			Revestimiento por electrodeposición			Revestimiento en disolvente	
			Resistencia a la corrosión	Adhesión de revestimiento	Poder de penetración	Resistencia a la corrosión	Adhesión de revestimiento
E. 1	CRS*	32	B	A	A	A	A
	GA**	25	A	A	A	A	A
E. 2	CRS	28	A	A	B	A	A
E. 3	CRS	40	A	A	A	A	A
E. 4	CRS	41	A	A	A	B	A
E. 5	CRS	62	A	A	B	A	A
E. 6	CRS	34	A	A	A	B	A
	GA	29	A	A	A	B	A
E. 7	CRS	23	A	A	B	A	A
E. 8	CRS	26	A	A	A	A	A
E. 9	CRS	34	B	A	B	B	B
E. 10	CRS	25	B	A	A	B	A
E. C. 1	CRS	26	D	C	D	D	C
	GA	21	B	C	B	C	C
E. C. 2	CRS	48	D	D	D	C	D
E. C. 3	CRS	16	C	C	C	D	D
E. C. 4***	CRS	30	C	D	D	C	D

* CRS: placa de acero laminado en frío, ** GA: placa de acero galvanizado en caliente aleado,
*** reproducción del Ejemplo 2 de la Literatura de Patente 1,
Ej.: Ejemplo, Ej. Comp.: Ejemplo Comparativo, conc.: concentración, temp.: temperatura.

5 Los resultados demuestran que, cuando se somete un material de acero a un tratamiento de conversión químico usando la solución de tratamiento de conversión químico del Ejemplo, la resistencia a la corrosión después del revestimiento y la adhesión de revestimiento mejoran drásticamente por el efecto de la polietilenimina que tiene la estructura de red para mejorar la calidad del revestimiento de conversión química. Por otra parte, los resultados también revelan que tal efecto es insuficiente cuando se usa una resina que contiene grupos amino distinta de la polietilenimina o una polietilenimina que tiene una estructura de cadena lineal.

10 La comparación del Ejemplo 3 con el Ejemplo 2, el Ejemplo 8 con el Ejemplo 7, y el Ejemplo 10 con el Ejemplo 9 revela que el poder de penetración de la solución de tratamiento de conversión químico mejora cuando la solución contiene un ion metálico, en concreto, Cu, Zn, o Sn en comparación con la solución que no contiene tal ion metálico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Solución de tratamiento de conversión químico para un material de acero que es una solución acuosa ácida de pH 3 a 5 que contiene de 50 a 500 ppm en peso de complejo de fluoruro de circonio en términos de Zr, de 5 a 50 ppm en peso de flúor libre, y de un 5 a un 30 % en peso con respecto al Zr de polietilenimina, en la que la polietilenimina tiene un peso molecular promedio en peso de 300 a 10 000 y la polietilenimina tiene grupos amino primarios, grupos amino secundarios y grupos amino terciarios en su molécula y la proporción molar de los grupos amino primarios con respecto al contenido total de los grupos amino es al menos un 30 % y la proporción molar de los grupos amino terciarios con respecto al contenido total de los grupos amino es al menos un 15 %.
- 10 2. Una solución de tratamiento de conversión químico de acuerdo con la reivindicación 1 en la que la solución de tratamiento de conversión químico comprende además de 30 a 300 ppm en peso de un complejo de aluminio y flúor en términos de Al y la proporción en peso del Al con respecto al Zr es de un 30 a un 300 %.
- 15 3. Una solución de tratamiento de conversión químico de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en la que la solución de tratamiento de conversión químico comprende además al menos un ion metálico seleccionado entre el grupo que consiste en Zn, Sn y Cu.
- 20 4. Un método para llevar a cabo un tratamiento de conversión químico de un material acero, que comprende las etapas de mantener la solución de tratamiento de conversión químico de la reivindicación 1 o 2 de 25 a 60 °C, sumergir el material de acero en o pulverizar el material de acero con la solución de tratamiento de conversión químico para llevar a cabo de ese modo el tratamiento de conversión químico durante 1 a 300 segundos, y aclarar el material de acero con agua.
- 25 5. Un método para llevar a cabo un tratamiento de conversión químico de un material acero, que comprende las etapas de mantener la solución de tratamiento de conversión químico de la reivindicación 3 de 25 a 60 °C, sumergir el material de acero en o pulverizar el material de acero con la solución de tratamiento de conversión químico para llevar a cabo de ese modo el tratamiento de conversión químico durante 1 a 300 segundos, y aclarar el material de acero con agua.
- 30

FIG. 1

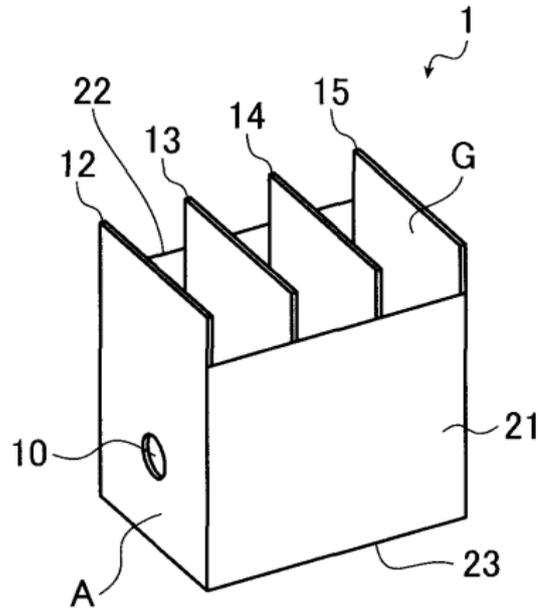


FIG. 2

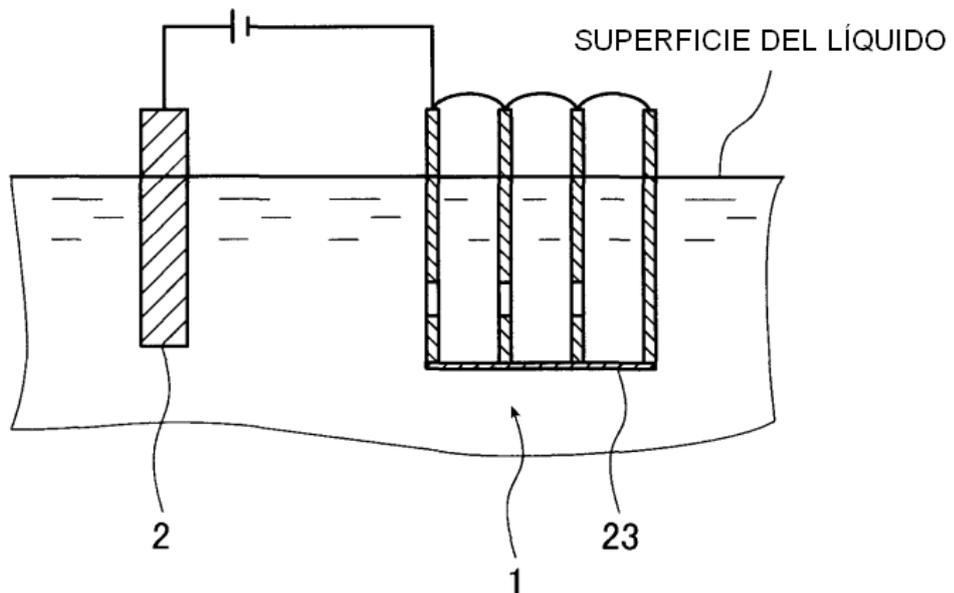


FIG. 3

