

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 618**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/36** (2006.01)

**C09D 5/08** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.04.2008 PCT/JP2008/057178**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.11.2008 WO08133047**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2008 E 08740275 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017 EP 2154266**

54 Título: **Líquido de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc y método para el tratamiento superficial de un material metálico a base de zinc**

30 Prioridad:

**13.04.2007 JP 2007105955**

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

**28.09.2017**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
HENKELSTRASSE 67  
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**NAGAI, HIDENORI;  
KAWAGOSHI, RYOSUKE y  
TAKANASHI, YUKOH**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 634 618 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 superficial para un material metálico a base de zinc y método para el tratamiento superficial de un material metálico a base de zinc

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un líquido de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc para formar un revestimiento sobre la superficie de un material metálico a base de zinc y un método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc utilizándolo.

Antecedentes de la invención

Cuando un material metálico se deja en el aire, en general, el agua de la atmósfera se adsorbe a su superficie y un factor de corrosión tal como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  y  $\text{Cl}$ , también, fluye en el aire y se adsorbe a su superficie. El material metálico en tal ambiente se corroerá por la coexistencia del agua y el factor de corrosión. Con el fin de reducir tal corrosión de materiales metálicos por el agua y el factor de corrosión, se han desarrollado diversas técnicas de tratamiento superficial.

El método de prevención de la corrosión para el metal puede dividirse, en general, en dos tipos: uno es un método por revestimiento y el otro es un método utilizado sin revestimiento tal como tratamiento con cromato sobre un material galvanizado. En los dos tipos de métodos de prevención de la corrosión, el tratamiento superficial se realiza absolutamente.

Cuando se aplica un revestimiento sobre un material de acero, por ejemplo, se lleva a cabo un procedimiento en el que se realiza el tratamiento de limpieza sobre el material de acero y a continuación se lleva a cabo un tratamiento con fosfato de zinc y un método en el cual se realiza además un tratamiento con cromato o cromato de ácido fosfórico después del tratamiento con fosfato de zinc.

Los materiales de acero que tienen diversos tipos de galvanización pueden usarse sin un revestimiento. En tal caso, se conoce un método en el que se realiza un tratamiento de limpieza sobre un material de acero, y luego sin realizar tratamiento con fosfato de zinc, se lleva a cabo un tratamiento con cromato o con cromato de ácido fosfórico.

En este caso, con el objetivo de utilizar un material metálico en estado desnudo sin un revestimiento, los procedimientos generales de tratamiento superficial a realizar en un material metálico incluyen el tratamiento desengrasante, la galvanización, la limpieza con ácido, el tratamiento de conversión química y el secado en este orden. El tratamiento con cromato anterior o similar se lleva a cabo como el "tratamiento de conversión química" en los procedimientos anteriores.

Los agentes para usar en tal tratamiento con cromato y tratamiento con cromato de ácido fosfórico son bajos en precio y proporcionan un revestimiento resultante con buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, el cromo hexavalente contenido en un líquido de tratamiento es perjudicial y, teniendo en cuenta las restricciones ambientales recientes, la tendencia es evitar el tratamiento con cromato y el tratamiento con cromato de ácido fosfórico.

En las tendencias recientes, se ha propuesto el tratamiento con cromo trivalente utilizando un compuesto de cromo trivalente inofensivo como un método de tratamiento superficial en el que, por ejemplo, un material metálico a base de zinc, tal como una chapa de acero electrolgalvanizada, proporciona resistencia a la corrosión sin usar cromo hexavalente perjudicial.

El tratamiento con cromo trivalente incluye principalmente tratamiento con cromato electrolítico trivalente, tratamiento con cromato trivalente de tipo secado in situ y tratamiento con cromato trivalente de tipo de reacción (véanse los documentos de patente 1 a 3, por ejemplo). Algunas de estas piezas de tratamiento con cromato trivalente muestran un rendimiento que supera el tratamiento con cromato hexavalente y se consideran una alternativa técnica muy plausible al tratamiento con cromato hexavalente perjudicial.

Sin embargo, aunque el propio cromo trivalente para su uso en el tratamiento con cromato trivalente es inofensivo, sigue siendo un compuesto de cromo y puede convertirse en cromo hexavalente a través de una reacción de oxidación. Con la reciente y creciente conciencia sobre los problemas ambientales que existe en todo el mundo, existe actualmente un fuerte movimiento en contra del uso de sustancias que puedan tener un efecto perjudicial sobre el medio ambiente, incluso en pequeña medida, con lo que existe la posibilidad de que incluso el uso de cromo trivalente sea prohibido en el futuro.

Una técnica de conversión química que no use cromo (técnica sin cromo) sobre materiales no ferrosos distintos del material metálico a base de zinc, tal como un material que contiene aluminio, se lleva estudiando durante hace relativamente bastante tiempo desde el punto de vista de la corrosividad. Por ejemplo, un material que contiene

aluminio para su uso en alimentos y bebidas se lleva estudiando desde alrededor de 1990 y se ha estado utilizando en la práctica.

Un líquido de tratamiento de conversión química representativo que no contiene cromo sobre el material que contiene aluminio se describe en el Documento de Patente 4. El líquido de tratamiento contiene zirconio o titanio o su mezcla, fosfato y fluoruro y es un líquido de tratamiento superficial ácido basado en agua con un pH de aproximadamente 1,0 a 4,0. Cuando se realiza este tratamiento usando este líquido de tratamiento se forma un revestimiento precipitado que tiene un compuesto de fósforo de zirconio o titanio como componente principal en la superficie de un material metálico que contiene aluminio.

Sin embargo, se sabe que el revestimiento precipitado que tiene un compuesto de fósforo de zirconio o titanio como componente principal es muy delgado, y si está engrosado, se producen grietas en su superficie. Cuando se usa realmente para imprimir en latas de bebida, por lo tanto, el revestimiento se controla para que tenga un bajo peso de revestimiento.

Además, en los documentos de patente 5 a 9 se describen métodos de tratamiento superficial que no utilizan cromo y proporcionan la superficie de materiales metálicos con buena resistencia a la corrosión.

El documento de patente 10 describe líquidos de tratamiento que contienen silano que comprenden al menos un compuesto de Ti, Zr, Hf, Al y B, así como un compuesto elegido entre una imina, diamina, poliimina, amina, diamina, poliamina aunque se prefiere especialmente la aminoguanidina.

Documento de patente 1: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 5-009746  
 Documento de patente 2: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2000-282255  
 Documento de patente 3: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2003-166074  
 Documento de patente 4: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 56-136978  
 Documento de patente 5: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2004-190121  
 Documento de patente 6: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2004-218072  
 Documento de patente 7: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2004-218074  
 Documento de patente 8: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2004-218075  
 Documento de patente 9: Patente japonesa abierta a inspección pública N.º 2005-264230  
 Documento de patente 10: CA 2586673 A1.

#### Divulgación de la invención

Sin embargo, los métodos de tratamiento superficial divulgados en los documentos de patente 5 a 9 se basan todos en la utilización del tratamiento de revestimiento primario para un revestimiento y no se pretende utilizar materiales metálicos sin un revestimiento.

Los objetos de la presente invención son, por lo tanto, proporcionar un líquido de tratamiento superficial que no contenga compuestos de cromo y pueda proporcionar un material metálico a base de zinc con resistencia a la corrosión sin revestimiento, esto es, resistencia a la corrosión de la superficie desnuda y un método de tratamiento superficial utilizándolo.

Tras intensos estudios, los presentes inventores descubrieron que un material metálico a base de zinc puede proporcionarse con una excelente resistencia a la corrosión de la superficie desnuda realizando un tratamiento sobre el mismo utilizando un líquido de tratamiento superficial que contiene al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en un compuesto imino y derivados de los mismos y se ha logrado la presente invención de acuerdo con la reivindicación 1.

La presente invención proporciona adicionalmente los siguientes elementos (i) a (v):

- (i) El líquido de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de esta invención que contiene además como componente (E) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sus sales.
- (ii) Un método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc que comprende un proceso de tratamiento superficial en el que un material metálico a base de zinc se pone en contacto con un líquido de tratamiento superficial de esta invención.
- (iii) El método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc según el apartado (ii) anterior, que comprende un proceso de post-tratamiento en el que el material metálico a base de zinc se pone en contacto con un líquido de post-tratamiento que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, peróxido de hidrógeno, fenol amino-modificado, un derivado de fenol modificado con amino y un compuesto organofosforado después del proceso de tratamiento superficial.
- (iv) El método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de acuerdo con los apartados anteriores (ii) o (iii), en el que el pH del líquido de post-tratamiento es de 3 a 6.

(v) El método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de acuerdo con uno cualquiera de los anteriores (ii) a (iv), que comprende además un proceso de desengrasado para realizar el tratamiento de desengrasado sobre el material metálico a base de zinc antes del proceso de tratamiento superficial.

5 El líquido de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de la presente invención no contiene compuesto de cromo y puede proporcionar un material metálico a base de zinc con una resistencia superior a la corrosión de la superficie desnuda.

Descripción detallada de las formas de realización preferidas

10 En lo sucesivo, el líquido de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de la presente invención (en lo sucesivo simplemente denominado "líquido de tratamiento de la presente invención") y el método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de la presente invención (en lo sucesivo simplemente denominado "el método de tratamiento de la presente invención") se describirá en detalle.

15 El líquido de tratamiento de la presente invención, cuyo pH es de 2 a 5, es un líquido de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc que contiene los siguientes componentes:

20 (A) al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf;  
(B) al menos un compuesto imino seleccionado de 2-propanimina, 1,2-etanodiimina, N-metil-etanimina, etilenimina, polietilenimina, propilenimina y polipropilenimina;  
(C) flúor y  
(D) al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Zn, Cu y Co, en el que

25 la concentración total de los elementos metálicos del componente (A) es de 500 a 2.000 mg/l; la concentración total de los compuestos del componente (B) es de 300 a 3.000 mg/l y la concentración total de los elementos metálicos de dicho componente (D) es de 500 a 10.000 mg/l.

30 Un objeto de tratamiento superficial con el líquido de tratamiento de la presente invención es un material metálico a base de zinc. El material metálico a base de zinc incluye, por ejemplo, pero sin limitarse a, zinc fundido a presión y chapado que contiene zinc. El chapado que contiene zinc está metalizado con zinc o zinc y otros metales (aleaciones e impurezas inevitables con al menos uno del grupo que comprende, por ejemplo, níquel, hierro, aluminio, manganeso, cromo, magnesio, cobalto, plomo y antimonio). El método de chapado no está particularmente limitado, e incluye, por ejemplo, inmersión en caliente, galvanoplastia y chapado por deposición en fase de vapor. El  
35 material metálico a base de zinc no tiene una forma particularmente limitada (por ejemplo, en forma de placa y en forma de varilla), estructura, método de unión y especies de unión.

40 El componente (A) es al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf. La fuente de suministro del componente (A) incluye, por ejemplo,  $TiCl_4$ ,  $Ti(SO_4)_2$ ,  $TiOSO_4$ ,  $Ti(NO_3)_4$ ,  $TiO(NO_3)_2$ ,  $Ti(OH)_4$ ,  $Ti_2O_2OC_2O_4$ ,  $H_2TiF_6$ , sales de  $H_2TiF_6$  (por ejemplo,  $K_2TiF_6$ ),  $TiO$ ,  $Ti_2O_2$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $TiF_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $Zr(OH)_2Cl_2$ ,  $Zr(OH)_3Cl$ ,  $Zr(SO_4)_2$ ,  $ZrOSO_4$ ,  $Zr(NO_3)_4$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $Zr(OH)_4$ ,  $H_2ZrF_6$ , sales de  $H_2ZrF_6$ ,  $H_2(Zr(CO_3)_2(OH)_2)$ , sales de  $H_2(Zr(CO_3)_2(OH)_2)$ ,  $H_2Zr(OH)_2(SO_4)_2$ , sales de  $H_2Zr(OH)_2(SO_4)_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $ZrOBr_2$ ,  $ZrF_4$ ,  $HfCl_4$ ,  $Hf(SO_4)_2$ ,  $H_2HfF_6$ , sales de  $H_2HfF_6$ ,  $HfO_2$  y  $HfF_4$ . Dos o más de estos pueden ser utilizados en combinación.

45 En el líquido de tratamiento de la presente invención, la concentración total de los elementos metálicos del componente (A) es de 500 a 2.000 mg/l y preferiblemente de 600 a 1.500 mg/l. El intervalo anterior alcanza una resistencia superior a la corrosión de la superficie desnuda.

50 El compuesto imino es un compuesto que tiene una estructura en la que un átomo de nitrógeno está unido a un átomo de carbono secundario sustituido con hidrocarburo a través de un doble enlace ( $>C=N-R$ ).

El compuesto imino se selecciona de 2-propanimina, 1,2-etanodiimina, N-metil-etanimina, etilenimina, polietilenimina, propilenimina y polipropilenimina.

55 Aunque el compuesto imino no está particularmente limitado en peso molecular, su peso molecular promedio en peso es preferiblemente de 5.000 a 100.000. El intervalo anterior forma un revestimiento con una resistencia superior a la corrosión de la superficie desnuda debido al efecto de revestimiento del compuesto imino.

60 En el líquido de tratamiento de la presente invención, la concentración total de los compuestos del componente (B) es 300 mg/l o más, preferiblemente 500 mg/l o más, más preferiblemente 600 mg/l o más y mucho más preferiblemente 1000 mg/l. El intervalo anterior consigue un revestimiento con una resistencia superior a la corrosión de la superficie desnuda.

65 En el líquido de tratamiento superficial de la presente invención, la concentración total de los compuestos del componente (B) es 3.000 mg/l o menos, preferiblemente 2.000 mg/l o menos y más preferiblemente 1.800 mg/l o menos.

El componente (C) es flúor. La fuente de suministro del componente (C) incluye, por ejemplo, HF, H<sub>2</sub>HfF<sub>6</sub>, HfF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>, TiF<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>, ZrF<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>, sales de HBF<sub>4</sub>, NaHF<sub>2</sub>, KHF<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, NaF, KF y NH<sub>4</sub>F. Dos o más de estos pueden ser utilizados en combinación.

5 En el líquido de tratamiento de la presente invención, el contenido del componente (C) anterior es preferiblemente de 5 a 50 ppm y más preferiblemente de 10 a 30 ppm en la concentración de ion de flúor libre medida por un medidor de iones de flúor (por ejemplo, el IM55G Fabricado por Toa Electronics Ltd.). El intervalo anterior puede precipitar uniformemente un revestimiento con una resistencia superior a la corrosión de la superficie desnuda.

10 El componente (D) es al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Zn, Cu y Co. La fuente de suministro del componente (D) incluye, por ejemplo, óxidos, hidróxidos, cloruros, sulfatos, y carbonatos de Mg, Al, Zn, Cu y Co. Dos o más de estos pueden usarse en combinación.

15 En el líquido de tratamiento de la presente invención, la concentración total de los elementos metálicos del componente (D) es de 500 a 10.000 mg/l y preferiblemente de 1.000 a 5.000 mg/l. El intervalo anterior puede precipitar un revestimiento con una resistencia superior a la corrosión de la superficie desnuda rápida y eficientemente.

20 El líquido de tratamiento de la presente invención, en una realización, contiene además el siguiente componente (E):

(E): al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y sales de los mismos.

Las sales de HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> incluyen, por ejemplo, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NaNO<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>.

25 Estos pueden ser uno añadido al líquido de tratamiento intencionalmente, o pueden ser uno generado por una razón inevitable tal como ácido nitroso (HNO<sub>2</sub>) generado en el líquido de tratamiento a través de la reacción de reducción del ácido nítrico. Estos actúan sobre el material metálico a base de zinc como un oxidante y facilitan una reacción de formación de revestimiento.

30 En el líquido de tratamiento de la presente invención, la concentración total de los compuestos del componente (E) anterior es preferiblemente de 1.000 a 50.000 mg/l y más preferiblemente de 5.000 a 25.000 mg/l. El intervalo anterior facilita la reacción de formación del revestimiento de manera más eficaz.

35 Como se representado por el HNO<sub>3</sub>, cuando funciona también como ácido para mantener el componente del material metálico a base de zinc que ha sido grabado y disuelto en un baño de tratamiento, su contenido puede aumentarse según sea necesario.

40 El líquido de tratamiento de la presente invención puede contener además al menos un tensioactivo seleccionado del grupo que consiste en un tensioactivo no iónico, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo catiónico y un tensioactivo anfóptico.

Como tensioactivo no iónico, tensioactivo aniónico, tensioactivo catiónico y tensioactivo anfóptico, se pueden usar los conocidos en la técnica, respectivamente.

45 Cuando el líquido de tratamiento de la presente invención contiene estos tensioactivos, puede formarse un revestimiento favorable sin realizar un tratamiento de desengrasado sobre el material metálico a base de zinc y limpiándolo con antelación. En otras palabras, el líquido de tratamiento de la presente invención que contiene los tensioactivos se puede usar como un agente de tratamiento superficial que sirve tanto de desengrasado como de conversión química.

50 El pH del líquido de tratamiento de la presente invención es de 2 a 5. El intervalo anterior permite que los componentes del líquido de tratamiento existan de forma estable, facilitando la reacción de precipitación del revestimiento.

55 Cuando se requiere ajustar el pH del líquido de tratamiento, el agente que se va a utilizar no está particularmente limitado. Con el fin de ajustarlo al lado alcalino se puede usar, por ejemplo, un álcali tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amonio y sal de amonio y sus sales (por ejemplo, sales de sodio y sales de potasio), mientras que para ajustarlo al lado ácido, se puede usar, por ejemplo, un ácido tal como ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido acético y sus sales (por ejemplo, fluoruro de hidrógeno sódico y fluoruro de hidrógeno amónico).

El método de tratamiento de la presente invención comprende un proceso de tratamiento superficial en el que un material metálico a base de zinc se pone en contacto con el líquido de tratamiento anterior de la presente invención.

65 El material metálico a base de zinc se pone en contacto con el líquido de tratamiento de la presente invención, precipitando de este modo un revestimiento que contiene un óxido y/o hidróxido del elemento metálico del

componente (A) sobre su superficie y formando una capa de revestimiento de tratamiento superficial con una resistencia superior a la corrosión de la superficie desnuda.

5 Es químicamente difícil obtener el hidróxido anterior del elemento metálico como un hidróxido puro y, en general, el óxido del elemento metálico anterior con agua hidratada se incluye también en el concepto de hidróxido.

10 El hidróxido del elemento metálico anterior se convierte en un óxido finalmente calentándolo. Por lo tanto, se considera que la estructura de la capa de revestimiento de tratamiento superficial de la presente invención está en un estado en el que un óxido y un hidróxido coexisten cuando se secan a temperaturas ambiente o bajas temperaturas después de realizar el tratamiento superficial y están en un estado solo óxido o rico en óxido cuando se seca a temperaturas más altas después de realizar el tratamiento superficial.

15 El método de tratamiento de la presente invención, en una realización preferible, comprende un tratamiento de desengrasado para realizar el tratamiento de desengrasado sobre el material metálico a base de zinc antes del proceso de tratamiento superficial. El método de desengrasado no está particularmente limitado y se pueden usar métodos conocidos en la técnica. Sin embargo, en el caso de que el material metálico a base de zinc se obtenga mediante un proceso de desengrasado y un proceso de metalizado y se envíe continuamente al proceso de tratamiento superficial, realizar el proceso de desengrasado carece de sentido.

20 Como se ha descrito anteriormente, cuando el líquido de tratamiento de la presente invención contiene los tensioactivos anteriores, puede formarse un revestimiento favorable sin realizar tratamiento de desengrasado sobre el material metálico a base de zinc y limpiándolo con antelación. En otras palabras, en este caso, el tratamiento de desengrasado y el tratamiento de conversión química sobre el material metálico a base de zinc se realizan simultáneamente en el proceso de tratamiento superficial.

25 El método de tratamiento de la presente invención, en una realización preferible en algunos casos, comprende un proceso de limpieza con ácido para realizar el tratamiento de limpieza con ácido sobre el material metálico a base de zinc antes del proceso de tratamiento superficial.

30 El método del tratamiento de limpieza con ácido no está particularmente limitado, y se pueden usar métodos conocidos en la técnica. El tipo de ácido que se va a usar en la limpieza con ácido no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido sulfúrico, hidrógeno fluoruro de amonio y otras soluciones acuosas ácidas. Dos o más de estos pueden ser utilizados en combinación.

35 Mediante la realización del tratamiento de limpieza con ácido, se mejoran la resistencia a la corrosión y el brillo del material metálico a base de zinc y la uniformidad de un revestimiento a formar.

40 El método para poner en contacto el material metálico a base de zinc con el líquido de tratamiento de la presente invención no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, tratamiento por pulverización, tratamiento por inmersión y tratamiento por vertido. Dos o más de estos pueden usarse en combinación (por ejemplo, uso combinado del tratamiento de inmersión y tratamiento de pulverización).

45 La presencia o ausencia de agitación dentro de un baño de líquido de tratamiento en el tratamiento de inmersión y la presión de pulverización y el tipo de boquilla de pulverización en el tratamiento de pulverización no están particularmente limitados y puede utilizarse cualquier modo si se puede completar el tratamiento deseado sin dejar de lado el objeto a tratar, o el material metálico a base de zinc, a partir de una plantilla, independientemente de su tamaño.

50 En el método de tratamiento de la presente invención, se puede realizar un tratamiento electrolítico con un material metálico a base de zinc cuando el cátodo está en contacto con el líquido de tratamiento de la presente invención.

55 En este caso, la reacción de reducción del hidrógeno se produce sobre la superficie límite del material metálico a base de zinc como cátodo, aumentando así el pH. Junto con el aumento del pH, la estabilidad del elemento metálico del componente (A) en la superficie límite del cátodo disminuye, permitiendo que un revestimiento de tratamiento superficial se precipite como un óxido o un hidróxido que contiene agua.

En el método de tratamiento de la presente invención, las condiciones de uso del líquido de tratamiento de la presente invención no están particularmente limitadas.

60 La temperatura de tratamiento es preferiblemente de 30 a 60 °C, y preferiblemente de 40 a 50 °C. La temperatura de tratamiento de 60 °C o menos es preferiblemente desde un punto de vista económico, puesto que se puede suprimir el consumo de energía inútil.

65 El tiempo de tratamiento puede fijarse arbitrariamente.

El método de tratamiento de la presente invención comprende preferiblemente un proceso de aclarado para realizar el tratamiento de aclarado después del proceso de tratamiento superficial.

Dado que el líquido de tratamiento para su uso en el proceso de tratamiento superficial es ácido, cuando el líquido de tratamiento se mantiene en contacto con un objeto a tratar, tiene lugar la disolución del material metálico a base de zinc y no se puede obtener la resistencia a la corrosión deseada en algunos casos. Realizar el proceso de aclarado puede evitar este problema.

El método del tratamiento de aclarado no está particularmente limitado, y pueden usarse métodos conocidos en la técnica.

El método de tratamiento de la presente invención comprende preferiblemente un proceso de post-tratamiento en el que el material metálico a base de zinc se pone en contacto con un líquido de post-tratamiento que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, fenol modificado con amino, un derivado de fenol modificado con amino y un compuesto organofosforado después del proceso de tratamiento superficial (preferiblemente después del proceso de aclarado anterior). Realizar el proceso de post-tratamiento forma una película de sellado con los componentes del líquido de post-tratamiento sobre el revestimiento, proporcionando una resistencia a la corrosión de la superficie desnuda superior.

El fenol modificado con amino y el derivado de fenol modificado con amino es un compuesto orgánico que tiene una estructura en la que un grupo amino se introduce en un esqueleto orgánico que tiene un grupo hidroxifenilo ( $-C_6H_4OH$ ). El fenol modificado con amino incluye, específicamente, por ejemplo, un compuesto aminado de p-vinilfenol, un compuesto aminado de bisfenol, un compuesto aminado de ácido fenolsulfónico y sus polímeros. El fenol modificado con amino y su derivado no están particularmente limitados en cuanto al peso molecular.

El compuesto organofosforado incluye, específicamente, por ejemplo, ácido fítico, fosfato (por ejemplo, ácido 1-hidroxietil-1-fosfónico y ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico) y ácido amino polifosfónico (por ejemplo, ácido etilendiamino tetrametilen fosfónico (EDTMP)).

En el líquido de post-tratamiento, el total de los compuestos anteriores es preferiblemente de 5 a 50 mg/l, y más preferiblemente de 10 a 30 mg/l. El intervalo anterior proporciona una resistencia a la corrosión de la superficie desnuda superior.

El pH del líquido de post-tratamiento es preferiblemente de 3 a 6. El intervalo anterior permite que los componentes del líquido de post-tratamiento existan de forma estable y proporcionen buenas características de revestimiento para la superficie de un objeto a tratar.

Cuando se requiera ajustar el pH del líquido de post-tratamiento, el agente que se va a utilizar no está particularmente limitado y, por ejemplo, se pueden usar los agentes anteriores usados para el ajuste del pH del líquido de tratamiento de la invención preestablecidos.

Cuando el proceso de post-tratamiento se realiza en el método de tratamiento de la presente invención, las condiciones de uso del líquido de post-tratamiento no están particularmente limitadas.

La temperatura de tratamiento es preferiblemente de 30 a 60 °C, y más preferiblemente de 40 a 50 °C. La temperatura de tratamiento de 60 °C o menos es preferiblemente desde un punto de vista económico, puesto que se puede suprimir el consumo de energía inútil.

El tiempo de tratamiento puede fijarse arbitrariamente.

El método de tratamiento de la presente invención comprende preferiblemente un proceso de aclarado para realizar el tratamiento de aclarado después del proceso de post-tratamiento. Cuando un objeto a tratar tiene una forma compleja y es probable que se forme una acumulación de líquido, en particular, se proporciona preferiblemente el proceso de aclarado para que las características de revestimiento de los componentes del líquido de post-tratamiento sean uniformes.

El método del tratamiento de aclarado no está particularmente limitado, y pueden usarse métodos conocidos en la técnica.

En la presente invención, el agua se retira preferiblemente antes de que el material metálico a base de zinc se envíe finalmente. Para este fin, se realiza preferiblemente el secado.

El método de secado no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, un método de secado con un horno eléctrico de tipo de circulación de aire caliente y un método en el que un objeto a tratar se calienta mediante lavado con agua caliente en el proceso final del proceso de tratamiento y secado con calor restante mediante la exposición a la atmósfera o soplado de aire.

Un revestimiento complejo formado en la superficie del material metálico a base de zinc anterior en el proceso de post-tratamiento satisface preferiblemente las siguientes ecuaciones (1) a (3) para proporcionar una resistencia a la corrosión de la superficie desnuda superior.

$$5 \quad W_a \geq 50 \text{ mg/m}^2 (1)$$

$$W_b \geq 20 \text{ mg/m}^2 (2)$$

$$W_p \geq 5 \text{ mg/m}^2 (3)$$

10 En las ecuaciones,  $W_a$  es la masa de revestimiento de los elementos metálicos del componente (A),  $W_b$  es la masa de revestimiento equivalente de carbono de los compuestos del componente (B) y  $W_p$  es la suma de la masa de revestimiento de un componente de fósforo y la masa de revestimiento equivalente de carbono de los compuestos orgánicos contenidos en el líquido de post-tratamiento. Cuando el elemento de fósforo no está contenido en el líquido de post-tratamiento anterior, "la masa de revestimiento de un elemento de fósforo" aquí es cero. Lo mismo  
15 ocurre cuando los compuestos orgánicos anteriores no están contenidos en el líquido de post-tratamiento anterior.

El material metálico a base de zinc formado con un revestimiento obtenido por el método de tratamiento de la presente invención es superior en resistencia a la corrosión de la superficie desnuda. El material metálico a base de zinc formado con un revestimiento obtenido por el método de tratamiento de la presente invención se puede utilizar  
20 preferiblemente para usos en los que no se aplica revestimiento. En los usos, se puede utilizar para el uso interior y el uso exterior.

### Ejemplos

25 A continuación, la presente invención se describirá específicamente con referencia a los ejemplos 4-6, 11, 15-16 y 18-19.

(Placa a tratar)

30 La composición de la placa a tratar usada en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se muestra a continuación.

Placa EG (Acero galvanizado electrónico (una chapa de acero electrogalvanizado, con espesor de 6  $\mu\text{m}$ ))

35 Una placa fundida a presión de la aleación de zinc (Aleaciones fundidas a presión de zinc, JISH 5301)

(Procesos de tratamiento)

Los procesos de tratamiento de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos son los siguientes:

40 Para los Ejemplos 1 a 3 y el Ejemplo Comparativo 2: limpieza con ácido → aclarado → proceso de tratamiento superficial → aclarado con agua pura → secado con aire caliente.

Para los Ejemplos 4 a 19 y los Ejemplos Comparativos 3 a 7: limpieza con ácido → aclarado → proceso de tratamiento superficial → aclarado → proceso post-tratamiento → aclarado con agua pura → secado con aire  
45 caliente.

Para el ejemplo 20: desengrasado alcalino → aclarado → proceso de tratamiento superficial → aclarado → proceso post-tratamiento → aclarado con agua pura → secado con aire caliente

Para el ejemplo comparativo 1: limpieza con ácido → aclarado → proceso de tratamiento superficial por tratamiento con cromato → aclarado con agua pura → secado con aire caliente.

50 En los procesos anteriores, la limpieza con ácido se realizó sumergiendo la placa a tratar en una solución acuosa de hidrógeno fluoruro de amonio con una concentración de 1 g/l a temperatura ambiente durante 30 segundos.

El desengrasado alcalino se realizó diluyendo el FINE CLEANER E2001 (marca registrada: fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) al 2 % en peso con agua del grifo y rociándolo sobre la placa a tratar a 40 °C durante 120  
55 segundos.

El proceso de tratamiento superficial se realizó sumergiendo la placa a tratar en el líquido de tratamiento superficial descrito a continuación durante los tiempos mostrados en la Tabla 1. El proceso de tratamiento superficial por  
60 tratamiento con cromato se realizó sumergiendo la placa a tratar en el líquido de tratamiento superficial descrito a continuación de modo que la masa de revestimiento de cromo se convierte en 30  $\text{mg/m}^2$ .



El proceso de post-tratamiento se realizó sumergiendo la placa a tratar en el líquido de post-tratamiento descrito a continuación durante el tiempo mostrado en la Tabla 1.

El aclarado se realizó pulverizando agua del grifo en la placa a tratar a temperatura ambiente durante 30 segundos.

El lavado con agua pura se realizó pulverizando agua intercambiada con iones a temperatura ambiente durante 30 segundos.

El secado con aire caliente se realizó sujetando la placa a tratar en un horno de secado con aire caliente durante 5 minutos a una temperatura de 90 °C.

(Líquido de tratamiento superficial y líquido de post-tratamiento)

#### Ejemplo 1

Usando una solución acuosa de nitrato de hafnio (IV), cloruro de magnesio, sulfato de zinc y nitrato de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de hafnio de 500 mg/l y una concentración total de magnesio, zinc y cobalto de 1.600 mg/l. Se añadió polialilamina con un peso molecular promedio en peso de 3.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 600 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C y se añadieron a la misma 50 mg/l de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Usando amoníaco acuoso y ácido fluorhídrico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 25 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

#### Ejemplo 2

Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro de titanio (IV), nitrato de magnesio, nitrato de aluminio y nitrato de zinc, se preparó una solución acuosa con una concentración de titanio de 1.000 mg/l y una concentración total de magnesio, aluminio y zinc de 4.000 mg/l. Se añadió polialilamina con un peso molecular promedio en peso de 1.500 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.000 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Utilizando amoníaco acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,5 y una concentración de flúor libre de 18 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

#### Ejemplo 3

Usando una solución acuosa de hexafluoro de zirconio (IV), una solución acuosa de nitrato de hafnio (IV), sulfato de magnesio, nitrato de aluminio, cloruro de zinc, nitrato de cobre y nitrato de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 1.000 mg/ml, una concentración de hafnio de 500 mg/l y una concentración total de magnesio, aluminio, zinc, cobre y cobalto de 5.150 mg/l. Se añadió malato de polidialilamina con un peso molecular promedio en peso de 5.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 50 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio y ácido fluorhídrico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 5 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

#### Ejemplo 4

Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro de titanio (IV) y nitrato de magnesio, se preparó una solución acuosa con una concentración de titanio de 800 mg/l y una concentración de magnesio de 2.000 mg/l. Se añadió polialilamina con un peso molecular promedio en peso de 1.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l, se añadió polietilenimina con un peso molecular promedio en peso de 10.000 con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l y se añadió bisfenol aaminado la misma con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 200 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 50 °C y se añadió NaNO<sub>2</sub> a la misma con el fin de obtener una concentración de 100 mg/l como un componente puro. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 22 mg/l como un líquido de tratamiento superficial. Por separado se preparó una solución acuosa de ácido fítico con una concentración de 10 mg/l y se calentó a 50 °C. Usando amoníaco acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 4,0 como un líquido de post-tratamiento.

#### Ejemplo 5

Usando una solución acuosa de hexafluoro de titanio (IV), nitrato de zinc y cloruro de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de titanio de 1.200 mg/l y una concentración total de zinc y cobalto de 1.650 mg/l. Se añadió polietilenimina con un peso molecular promedio en peso de 50.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 600 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 50 °C. Usando amoníaco acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 28 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido 1-hidroxietil-1-fosfónico con una concentración de 10 mg/l y se calentó a 50 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,0 como un líquido de post-tratamiento.

#### 5 Ejemplo 6

Usando una solución acuosa de sulfato de titanilo (IV), nitrato de aluminio, sulfato de zinc y sulfato de cobre, se preparó una solución acuosa con una concentración de titanio de 2.000 mg/l y una concentración total de aluminio, zinc y cobre de 2.400 mg/l. Se añadió polietilenimina con un peso molecular promedio en peso de 20.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.000 mg/l y se añadió quitosano con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 50 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de fluoruro de amonio y de hidrógeno, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 10 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico con una concentración de 10 mg/l y se calentó a 50 °C. Usando amonio acuoso se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

#### 20 Ejemplo 7

Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro de zirconio (IV), una solución acuosa de ácido hexafluoro de hafnio (IV), nitrato de magnesio y nitrato de zinc, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 1.000 mg/l, una concentración de hafnio de 500 mg/l y una concentración total de magnesio y zinc de 1.650 mg/l. Se añadió polidialilamina con un peso molecular promedio en peso de 3.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l y se añadió quitosano a la misma con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.000 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 40 °C y se añadió  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  a la misma de modo que tuviera una concentración de 150 mg/l como un componente puro. Usando amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 35 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de bisfenol aminado con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 40 °C. Usando ácido fluorhídrico y una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

#### 35 Ejemplo 8

Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro zircónico (IV), sulfato de magnesio y sulfato de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 500 mg/l y una concentración total de magnesio y cobalto de 3.800 mg/l. Se añadió polidialilamina con un peso molecular promedio en peso de 5.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.000 mg/l y se añadió bisfenol aminado a la misma con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 300 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 40 °C. Usando amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 15 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido fosfórico con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 40 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

#### 50 Ejemplo 9

[0104] Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro zircónico (IV), una solución acuosa de ácido hexafluoro titánico (IV), una solución acuosa de nitrato de hafnio (IV), acetato de cobre y nitrato de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 1.000 mg/l, una concentración de titanio de 500 mg/l, una concentración de hafnio de 500 mg/l y una concentración total de cobre y cobalto de 1.300 mg/l. Se añadió quitosano a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.500 mg/l y se añadió poli(p-vinilfenol) aminado a la misma con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.000 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 40 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de hidrógeno fluoruro de amonio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 50 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de bisfenol aminado con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 45 °C. Usando una solución acuosa de ácido fosfórico y amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 10

Usando una solución acuosa de nitrato de zirconio (IV), sulfato de aluminio, nitrato de zinc y cloruro de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 500 mg/l y una concentración total de aluminio, zinc y cobalto de 1.800 mg/l. Se añadió bisfenol aminado a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 35 °C. Usando amonio acuoso y una solución acuosa de fluoruro de amonio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 45 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido fítico con una concentración de 30 mg/l y se calentó a 40 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 11

Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro zircónico (IV), nitrato de magnesio, sulfato de zinc y cloruro de cobre, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 1.500 mg/l y una concentración total de magnesio, zinc y cobre de 3.800 mg/l. Se añadió 1-propanamina a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 300 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 35 °C y se añadió  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a la misma con el fin de obtener una concentración de 100 mg/l como un componente puro. Usando amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,5 y una concentración de flúor libre de 25 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido 1-hidroxietil-1-fosfónico con una concentración de 50 mg/l y se calentó a 45 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 4,0 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 12

Usando una solución acuosa de cloruro de titanio (IV), nitrato de magnesio y sulfato de zinc, se preparó una solución acuosa con una concentración de titanio de 500 mg/l y una concentración total de magnesio y zinc de 3.100 mg/l. Se añadió polialilamina con un peso molecular promedio en peso de 3.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 300 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 40 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,5 y una concentración de flúor libre de 23 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de poli(p-vinilfenol) aminado con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 40 °C. Usando ácido sulfúrico y una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 13

Usando una solución acuosa de nitrato de zirconio (IV), nitrato de aluminio y nitrato de cobre, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 2.000 mg/l y una concentración total de aluminio y cobre de 500 mg/l. Se añadió poli(p-vinilfenol) aminado a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 300 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 40 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio y una solución acuosa de hidrógeno fluoruro de amonio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,5 y una concentración de flúor libre de 40 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido fítico con una concentración de 30 mg/l y se calentó a 50 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 14

Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro zircónico (IV), cloruro de magnesio, nitrato de zinc y sulfato de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 1.500 mg/l y una concentración total de magnesio, zinc y cobalto de 5.650 mg/l. Se añadió quitina a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 300 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio, se obtuvo una solución ajustada a un pH de 3,5 y una concentración de flúor libre de 32 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico con una concentración de 50 mg/l y se calentó a 55 °C. Usando ácido nítrico y amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 15

Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro zircónico (IV) de potasio, nitrato de magnesio, nitrato de aluminio y sulfato de zinc, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 1.500 mg/l y una concentración total de magnesio, aluminio y zinc de 7.150 mg/l. Se añadió etilenimina a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 4,2 y una concentración de flúor libre de 20 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de bisfenol aminado con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 50 °C. Usando ácido clorhídrico y amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,5 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 16

Usando una solución acuosa de nitrato de titanio (IV) y nitrato de zinc, se preparó una solución acuosa con una concentración de titanio de 600 mg/l y una concentración de zinc de 1.500 mg/l. Se añadió polialilamina con un peso molecular promedio en peso de 3.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l, se añadió 2-propanimina con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l y se añadió quitina a la misma con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C y se añadió H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con el fin de obtener una concentración de 200 mg/l como un componente puro. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio y ácido fluorhídrico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 y una concentración de flúor libre de 12 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido fosfórico con una concentración de 10 mg/l y se calentó a 60 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 17

Usando una solución acuosa de nitrato de hafnio (IV), nitrato de magnesio y nitrato de cobre, se preparó una solución acuosa con una concentración de hafnio de 500 mg/l y una concentración total de magnesio y cobre de 2.100 mg/l. Se añadió alilamina a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando amonio acuoso y una solución acuosa de fluoruro de hidrógeno amónico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,5 y una concentración de flúor libre de 27 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido fosfórico con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 60 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 4,0 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 18

Usando una solución acuosa de nitrato de titanio (IV), cloruro de magnesio y nitrato de zinc, se preparó una solución acuosa con una concentración de titanio de 2.000 mg/l y una concentración total de magnesio y zinc de 1.750 mg/l. Se añadió polipropilenimina con un peso molecular promedio en peso de 70.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio y ácido fluorhídrico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,5 y una concentración de flúor libre de 30 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido p-vinilfenolfosfónico aminado con una concentración de 10 mg/l y se calentó a 55 °C. Utilizando ácido nítrico y amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,0 como un líquido de post-tratamiento.

Ejemplo 19

Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro háfnico (IV), nitrato de magnesio y nitrato de aluminio, se preparó una solución acuosa con una concentración de hafnio de 600 mg/l y una concentración total de magnesio y aluminio de 1.500 mg/l. Se añadió polidialilamina con un peso molecular promedio en peso de 5.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l, se añadió polietilenimina con un peso molecular promedio en peso de 35.000 con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l y se añadió ácido hialurónico a la misma con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando amonio acuoso, se obtuvo una solución

acuosa ajustada a un pH de 3,5 y una concentración de flúor libre de 17 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

- 5 Por separado se preparó una solución acuosa de bisfenol aminado con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 60 °C. Usando ácido fosfórico y amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,0 como un líquido de post-tratamiento.

#### Ejemplo 20

- 10 Usando una solución acuosa de ácido cloruro de hafnio (IV), nitrato de magnesio, sulfato de aluminio, cloruro de zinc, acetato de cobre y nitrato de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de hafnio de 2.000 mg/l y una concentración total de magnesio, aluminio, zinc, cobre y cobalto de 2.500 mg/l. Se añadió bisfenol aminado a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando amonio acuoso y una solución acuosa de fluoruro de hidrógeno amónico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 2,0 y una concentración de flúor libre de 13 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

- 20 Por separado se preparó una solución acuosa de ácido fosfórico con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 60 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 6,0 como un líquido de post-tratamiento.

#### Ejemplo Comparativo 1

- 25 Se diluyó con agua del grifo ALCHROM 713 (marca comercial registrada: fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.), que es un agente de tratamiento de cromato crómico comercial con el fin de obtener una concentración del 3,6 % en peso. Su acidez total y acidez libre se establecieron entonces como el centro de sus valores de catálogo para proporcionar un líquido de tratamiento superficial.

#### Ejemplo Comparativo 2

- 30 Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro zircónico (IV), nitrato de magnesio, nitrato de aluminio, nitrato de zinc y nitrato de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 100 mg/l y una concentración total de magnesio, aluminio, zinc y cobalto de 3.000 mg/l. Se añadió polialilamina con un peso molecular promedio en peso de 5.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.500 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando una solución acuosa de amonio y ácido fluorhídrico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 9 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

#### Ejemplo Comparativo 3

- 40 Usando una solución acuosa de nitrato de zirconio (IV), una solución acuosa de cloruro de titanio (IV), cloruro de magnesio, nitrato de aluminio y nitrato de cobre, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 100 mg/l, una concentración de titanio de 100 mg/l y una concentración total de magnesio, aluminio y cobre de 3.500 mg/l. Se añadió alilamina a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l, se añadió etilenimina a la misma con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 500 mg/l y se añadió bisfenol aminado a la misma con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 300 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando una solución acuosa de amonio y ácido fluorhídrico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 15 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

- 50 Por separado se preparó una solución acuosa de ácido 1-hidroxietil-1- fosfónico con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 45 °C. Usando amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 4,0 como un líquido de post-tratamiento.

- 55 Ejemplo comparativo 4

- 60 Usando una solución acuosa de cloruro de titanio (IV), una solución acuosa de ácido hexafluoro háfnico (IV), sulfato de zinc y cloruro de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de titanio de 100 mg/l, una concentración de hafnio de 100 mg y una concentración total de zinc y cobalto de 3.000 mg/l. Se añadió ácido condroitín sulfúrico a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 1.200 mg/l y se añadió poli(p-vinilfenol) aminado con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 300 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de hidrógeno fluoruro de amonio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 20 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

65

Por separado se preparó una solución acuosa que contenía bisfenol aminado con una concentración de 10 mg/l y ácido fosfórico con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 50 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 5,0 como un líquido de post-tratamiento.

#### 5 Ejemplo Comparativo 5

Utilizando una solución acuosa de cloruro de zirconio (IV), cloruro de magnesio, nitrato de cobre y sulfato de cobalto, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 1.000 mg/l y una concentración total de magnesio, cobre y cobalto de 3.000 mg/l. Se añadió polialilamina con un peso molecular promedio en peso de 5.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 50 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de potasio y una solución acuosa de hidrógeno fluoruro sódico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 25 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa que contenía bisfenol aminado con una concentración de 5 mg/l, ácido fosfórico con una concentración de 5 mg/l y ácido fítico con una concentración de 5 mg/l y se calentó a 60 °C. Usando una solución acuosa de amonio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 6,0 como un líquido de post-tratamiento.

#### 20 Ejemplo comparativo 6

Usando una solución acuosa de nitrato de zirconio (IV), una solución acuosa de cloruro de titanio (IV), nitrato de aluminio y sulfato de zinc, se preparó una solución acuosa con una concentración de zirconio de 500 mg/l, una concentración de titanio de 500 mg/l y una concentración total de aluminio y zinc de 3.000 mg/l. Se añadió dialilamina a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 100 mg/l y se añadió polietilenimina con un peso molecular promedio en peso de 10.000 con el fin de tener una concentración de contenido de sólidos de 50 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio y ácido fluorhídrico, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 35 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de poli(p-vinilfenol) aminado con una concentración de 10 mg/l y se calentó a 40 °C. Usando ácido nítrico y una solución acuosa de hidróxido de sodio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 4,5 como un líquido de post-tratamiento.

#### 35 Ejemplo Comparativo 7

Usando una solución acuosa de ácido hexafluoro háfnico (IV) y sulfato de magnesio, se preparó una solución acuosa con una concentración de hafnio de 1.000 mg y una concentración de magnesio de 3.000 mg/l. Se añadió polidialilamina con un peso molecular promedio en peso de 1.000 a la solución acuosa anterior con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 50 mg/l y se añadió ácido hialurónico con el fin de obtener una concentración de contenido de sólidos de 50 mg/l. La solución acuosa se calentó después a 45 °C. Usando una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de fluoruro de amonio, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,8 y una concentración de flúor libre de 50 mg/l como un líquido de tratamiento superficial.

Por separado se preparó una solución acuosa de ácido fosfórico con una concentración de 10 mg/l y se calentó a 55 °C. Usando ácido nítrico y amonio acuoso, se obtuvo una solución acuosa ajustada a un pH de 3,0 como un líquido de post-tratamiento.

(Medición de la masa de revestimiento del revestimiento)

Se midieron las masas de revestimiento de los revestimientos formados en los Ejemplos 1 a 20 y los Ejemplos Comparativos 2 a 7.

Específicamente,  $W_a$ , que es la masa de revestimiento de los elementos metálicos del componente (A), se midió usando un analizador de rayos X de fluorescencia (el XRF-1800 fabricado por Shimadzu Corp.).

$W_b$ , que es la masa de revestimiento equivalente de carbono de los compuestos del componente (B), se midió usando un analizador del contenido de carbono (el LECO fabricado por LECO (en EE.UU.)). Para los Ejemplos 4 a 7, 9 a 15, 18 y 19 y los Ejemplos Comparativos 3 a 6, se realizaron las mediciones anteriores antes de realizar el proceso de post-tratamiento.

$W_p$ , que es la suma de la masa de revestimiento de fósforo de fenol modificado con amino, ácido fítico o éster de ácido fosfórico y la masa de revestimiento equivalente de carbono contenida en el líquido de post-tratamiento, fue para los Ejemplos 4 a 7, 9 a 15, 18 y 19 y los Ejemplos Comparativos 3 a 5, calculado añadiendo el valor obtenido restando el valor antes de realizar el post-tratamiento ( $W_b$ ) del valor medido por el analizador del contenido de

carbono (el LECO fabricado por LECO (en EE.UU.) a la masa de revestimiento de fósforo medida por el analizador de rayos X de fluorescencia (el XRF-1800 fabricado por Shimadzu Corp.). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(Evaluaciones de revestimientos)

5 Las evaluaciones de los revestimientos formados en los Ejemplos 1 a 20 y los Ejemplos Comparativos 1 a 5 se realizaron utilizando el SST (Ensayo de pulverización salina). En concreto, se pulverizó una solución acuosa al 5 % en peso de cloruro sódico en una sala de ensayo mantenida a 35 °C. La cantidad de pulverización se comprobó  
10 recogiendo una cantidad de líquido acumulada en un recipiente de muestreo instalado en la sala de ensayo durante una hora y se ajustó a  $1,5 \pm 0,5$  ml/h con respecto a una zona de recogida horizontal de 80 cm<sup>2</sup>.

Mediante el SST, un revestimiento en el que se ha formado un área blanca de óxido que es inferior al 5 % con respecto al área tratada, se evaluó como A, un revestimiento con el porcentaje anterior de 5 % o más e inferior a 10 % se evaluó como B y un revestimiento con el porcentaje anterior de 10 % o más se evaluó como C.

15 Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Como se desprende de la Tabla 1, el material metálico a base de zinc formado con el revestimiento obtenido utilizando el líquido de tratamiento de la presente invención (Ejemplos 4-6, 11, 15-16 y 18-19) mostró, sin contener  
20 compuestos de cromo, el mismo nivel de resistencia a la corrosión de la superficie desnuda como un caso tratado con cromato (Ejemplo Comparativo 1).

Por el contrario, los casos en los que la concentración del componente (A) es demasiado baja (Ejemplos Comparativos 2 a 4) eran inferiores en resistencia a la corrosión de la superficie desnuda. Los casos en los que el  
25 componente (B) es demasiado bajo (Ejemplos Comparativos 5 a 7) eran similares en resistencia a la corrosión de la superficie desnuda.

[Tabla 1 (sección 1)]

30

| Ejemplos /<br>Ejemplos<br>comparativos | N.º                     | Placa<br>a tratar                                 | Composición del líquido de conversión química (líquido de tratamiento superficial) (mg/l) |      |      |      |      |      |      |      |                       |                    |                         | Condición del tratamiento de conversión |                                 |                                 |           |               |                          |                                     |
|----------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-----------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------|---------------|--------------------------|-------------------------------------|
|                                        |                         |                                                   | Ti                                                                                        | Zr   | Hf   | Mg   | Al   | Zn   | Cu   | Co   | Compuesto<br>allamino | Compuesto<br>imino | Polisacárido<br>aminado | Fenol<br>modificado<br>con amino        | Otros                           | Concentración<br>de fluor libre | pH        | Temp.<br>° C  | Método de<br>tratamiento | Tiempo de<br>tratamiento-<br>to/seg |
| Ejemplos<br><br>* )                    | 1                       | Placa EG                                          |                                                                                           |      | 500  | 1000 |      | 100  |      | 500  | 600                   |                    |                         |                                         | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>   | 25                              | 3,8       | 45            | inmersión                | 120                                 |
|                                        | 2                       | Placa EG                                          | 1000                                                                                      |      |      | 2500 | 500  | 1000 |      |      | 1000                  |                    |                         |                                         |                                 | 18                              | 3,5       | 45            | inmersión                | 120                                 |
|                                        | 3                       | Placa EG                                          |                                                                                           | 1000 | 500  | 1500 | 500  | 2000 | 150  | 1000 | 1500                  |                    |                         |                                         |                                 | 5                               | 3,8       | 50            | inmersión                | 30                                  |
|                                        | 4                       | Placa EG                                          | 800                                                                                       |      |      | 2000 |      |      |      |      | 500                   | 500                | 200                     | NaNO <sub>2</sub>                       | 22                              | 3,8                             | 50        | inmersión     | 60                       |                                     |
|                                        | 5                       | Placa EG                                          | 1200                                                                                      |      |      |      |      | 1000 |      | 650  |                       | 600                |                         |                                         | 28                              | 3,8                             | 50        | inmersión     | 60                       |                                     |
|                                        | 6                       | Placa EG                                          | 2000                                                                                      |      |      |      | 600  | 1000 | 800  |      |                       | 1000               | 500                     |                                         | 10                              | 3,8                             | 50        | pulverización | 90                       |                                     |
|                                        | 7                       | Placa EG                                          |                                                                                           | 1000 | 500  | 1000 |      | 650  |      |      | 500                   |                    | 1000                    | NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>         | 35                              | 3,8                             | 40        | pulverización | 90                       |                                     |
|                                        | 8                       | Placa EG                                          |                                                                                           | 500  |      | 3000 |      |      |      | 800  | 1000                  |                    |                         | 300                                     | 15                              | 3,8                             | 40        | pulverización | 30                       |                                     |
|                                        | 9                       | Placa EG                                          | 500                                                                                       | 1000 | 500  |      |      |      | 300  | 1000 |                       |                    | 1500                    |                                         | 50                              | 3,8                             | 40        | pulverización | 90                       |                                     |
|                                        | 10                      | Placa EG                                          |                                                                                           | 500  |      |      | 500  | 800  |      | 500  |                       |                    |                         | 1500                                    | 45                              | 3,8                             | 35        | inmersión     | 120                      |                                     |
|                                        | 11                      | Placa EG                                          |                                                                                           | 1500 |      | 1600 |      | 1200 | 1000 |      |                       | 300                |                         |                                         | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> | 25                              | 3,5       | 35            | inmersión                | 120                                 |
|                                        | 12                      | Placa EG                                          | 500                                                                                       |      |      | 600  |      | 2500 |      |      | 300                   |                    |                         |                                         | 23                              | 3,5                             | 40        | inmersión     | 30                       |                                     |
|                                        | 13                      | Placa EG                                          |                                                                                           | 2000 |      |      |      | 250  |      | 250  |                       |                    | 300                     |                                         | 40                              | 3,5                             | 40        | inmersión     | 120                      |                                     |
|                                        | 14                      | Placa EG                                          |                                                                                           | 1500 |      | 3000 |      | 2000 |      | 650  |                       |                    |                         | 300                                     | 32                              | 3,5                             | 45        | inmersión     | 30                       |                                     |
|                                        | 15                      | Placa EG                                          |                                                                                           | 1500 |      | 3000 | 650  | 3500 |      |      |                       | 1500               |                         |                                         | 20                              | 4,2                             | 45        | inmersión     | 120                      |                                     |
|                                        | 16                      | Placa EG                                          | 600                                                                                       |      |      |      |      | 1500 |      |      | 500                   | 500                | 500                     | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>           | 12                              | 5,0                             | 45        | inmersión     | 120                      |                                     |
|                                        | 17                      | Placa EG                                          |                                                                                           |      | 500  | 2000 |      |      |      | 100  |                       | 1500               |                         |                                         | 27                              | 3,5                             | 45        | inmersión     | 30                       |                                     |
|                                        | 18                      | Placa EG                                          | 2000                                                                                      |      |      | 1000 |      | 750  |      |      |                       | 1500               |                         |                                         | 30                              | 3,5                             | 45        | inmersión     | 90                       |                                     |
|                                        | 19                      | Placa EG                                          |                                                                                           |      | 600  | 1000 | 500  |      |      |      | 500                   | 500                |                         |                                         | 17                              | 3,5                             | 45        | inmersión     | 90                       |                                     |
|                                        | 20                      | Placa fundida a<br>presión de aleación<br>de zinc |                                                                                           |      | 2000 | 500  | 500  | 500  | 500  | 500  |                       |                    |                         | 1500                                    |                                 | 13                              | 2,0       | 45            | inmersión                | 120                                 |
| Ejemplos<br>comparativos               | Tratamiento con cromato |                                                   |                                                                                           |      |      |      |      |      |      |      |                       |                    |                         |                                         |                                 |                                 |           |               |                          |                                     |
|                                        | 1                       | Placa EG                                          |                                                                                           |      |      |      |      |      |      |      |                       |                    |                         |                                         |                                 |                                 |           |               |                          |                                     |
|                                        | 2                       | Placa EG                                          |                                                                                           | 100  |      | 500  | 500  | 1500 |      | 500  | 1500                  |                    |                         |                                         |                                 | 9                               | 3,8       | 45            | inmersión                | 120                                 |
|                                        | 3                       | Placa EG                                          | 100                                                                                       | 100  |      | 200  | 2800 |      | 500  | 500  | 500                   |                    | 300                     |                                         | 15                              | 3,8                             | 45        | inmersión     | 120                      |                                     |
|                                        | 4                       | Placa EG                                          | 100                                                                                       |      | 100  |      |      | 2000 |      | 1000 |                       |                    | 1200                    | 300                                     | 20                              | 3,8                             | 45        | inmersión     | 120                      |                                     |
|                                        | 5                       | Placa EG                                          |                                                                                           | 1000 |      | 1500 |      |      | 1000 | 500  | 50                    |                    |                         |                                         | 25                              | 3,8                             | 45        | inmersión     | 120                      |                                     |
|                                        | 6                       | Placa EG                                          | 500                                                                                       | 500  |      |      | 1200 | 1800 |      |      | 100                   | 50                 |                         |                                         | 35                              | 3,8                             | 45        | inmersión     | 120                      |                                     |
| 7                                      | Placa EG                |                                                   |                                                                                           | 1000 | 3000 |      |      |      |      | 50   |                       | 50                 |                         | 50                                      | 3,8                             | 45                              | inmersión | 120           |                          |                                     |

\*) los ejemplos 4 - 6, 11, 15 - 16 y 18 - 19 son de acuerdo con la invención;  
los ejemplos 1 - 3, 7 - 10, 12 - 14, 17 y 20 no son de acuerdo con la invención



[Tabla 1 (Sección 2)]

| Ejemplos/Ejemplos comparativos | N.º | Composición de post-tratamiento   |                        |                                  |     |            |                              |
|--------------------------------|-----|-----------------------------------|------------------------|----------------------------------|-----|------------|------------------------------|
|                                |     | Fenol modificado con amino (mg/l) | Ácido fosfórico (mg/l) | Compuesto organofosforado (mg/l) | pH  | Temp. (°C) | Tiempo de tratamiento (seg.) |
| Ejemplos *)                    | 1   | no aplicable                      |                        |                                  |     |            |                              |
|                                | 2   | no aplicable                      |                        |                                  |     |            |                              |
|                                | 3   | no aplicable                      |                        |                                  |     |            |                              |
|                                | 4   |                                   |                        | 10                               | 4,0 | 50         | 30                           |
|                                | 5   |                                   |                        | 10                               | 3,0 | 50         | 30                           |
|                                | 6   |                                   |                        | 10                               | 5,0 | 50         | 30                           |
|                                | 7   | 5                                 |                        |                                  | 5,0 | 40         | 30                           |
|                                | 8   |                                   | 5                      |                                  | 5,0 | 40         | 30                           |
|                                | 9   | 5                                 |                        |                                  | 5,0 | 45         | 30                           |
|                                | 10  |                                   |                        | 30                               | 4,5 | 40         | 30                           |
|                                | 11  |                                   |                        | 50                               | 4,0 | 45         | 30                           |
|                                | 12  | 5                                 |                        |                                  | 5,0 | 40         | 30                           |
|                                | 13  |                                   |                        | 30                               | 5,0 | 50         | 30                           |
|                                | 14  |                                   |                        | 50                               | 5,0 | 55         | 30                           |
|                                | 15  | 5                                 |                        |                                  | 3,5 | 50         | 60                           |
|                                | 16  |                                   | 10                     |                                  | 5,0 | 60         | 90                           |
|                                | 17  |                                   | 5                      |                                  | 4,0 | 60         | 30                           |
|                                | 18  | 10                                |                        |                                  | 3,0 | 55         | 30                           |
|                                | 19  | 5                                 |                        |                                  | 3,0 | 60         | 30                           |
|                                | 20  |                                   | 5                      |                                  | 6,0 | 60         | 30                           |
| Ejemplos comparativos          | 1   | no aplicable                      |                        |                                  |     |            |                              |
|                                | 2   | no aplicable                      |                        |                                  |     |            |                              |
|                                | 3   |                                   |                        | 5                                | 4,0 | 45         | 30                           |
|                                | 4   | 10                                | 5                      |                                  | 5,0 | 50         | 90                           |
|                                | 5   | 5                                 | 5                      | 5                                | 6,0 | 60         | 30                           |
|                                | 6   | 10                                |                        |                                  | 4,5 | 40         | 60                           |
|                                | 7   |                                   | 10                     |                                  | 3,0 | 55         | 30                           |

\*) los ejemplos 4 - 6, 11, 15 - 16 y 18 - 19 son de acuerdo con la invención;  
los ejemplos 1 - 3, 7 - 10, 12 - 14, 17 y 20 no son de acuerdo con la invención.

[Tabla 1 (Sección 3)]

| Ejemplos / Ejemplos comparativos                                                                                                                                  | N.º | Masa de revestimiento (mg/m <sup>2</sup> ) |    |    | Evaluación |          |           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|--------------------------------------------|----|----|------------|----------|-----------|
|                                                                                                                                                                   |     | Wa                                         | Wb | Wp | SST 24 h   | SST 72 h | SST 120 h |
| Ejemplos<br>*)                                                                                                                                                    | 1   | 112                                        | 35 | -  | A          | A        | B         |
|                                                                                                                                                                   | 2   | 84                                         | 42 | -  | A          | A        | B         |
|                                                                                                                                                                   | 3   | 68                                         | 26 | -  | A          | A        | B         |
|                                                                                                                                                                   | 4   | 55                                         | 30 | 6  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 5   | 64                                         | 31 | 9  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 6   | 73                                         | 35 | 18 | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 7   | 91                                         | 33 | 7  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 8   | 53                                         | 24 | -  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 9   | 76                                         | 28 | 11 | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 10  | 72                                         | 38 | 15 | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 11  | 103                                        | 36 | 21 | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 12  | 62                                         | 23 | 7  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 13  | 89                                         | 28 | 8  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 14  | 77                                         | 25 | 12 | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 15  | 121                                        | 48 | 10 | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 16  | 58                                         | 52 | -  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 17  | 73                                         | 26 | -  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 18  | 66                                         | 36 | 9  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 19  | 52                                         | 31 | 16 | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 20  | 60                                         | 22 | -  | A          | A        | A         |
| Ejemplos comparativos                                                                                                                                             | 1   | -                                          | -  | -  | A          | A        | A         |
|                                                                                                                                                                   | 2   | 46                                         | 14 | -  | C          | -        | -         |
|                                                                                                                                                                   | 3   | 51                                         | 18 | 13 | C          | -        | -         |
|                                                                                                                                                                   | 4   | 45                                         | 13 | 19 | C          | -        | -         |
|                                                                                                                                                                   | 5   | 67                                         | 16 | 21 | C          | -        | -         |
|                                                                                                                                                                   | 6   | 54                                         | 14 | 14 | C          | -        | -         |
|                                                                                                                                                                   | 7   | 52                                         | 15 | 15 | C          | -        | -         |
| *) los ejemplos 4 - 6, 11, 15 - 16 y 18 - 19 son de acuerdo con la invención;<br>los ejemplos 1 - 3, 7 - 10, 12 - 14, 17 y 20 no son de acuerdo con la invención. |     |                                            |    |    |            |          |           |

# REIVINDICACIONES

1. Un líquido de tratamiento superficial cuyo pH es de 2 a 5 para un material metálico a base de zinc que comprende los siguientes componentes (A) y (B):

- (A) al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Ti, Zr y Hf;
- (B) al menos un compuesto imino seleccionado de 2-propanimina, 1,2-etanodiimina, N-metil-etanimina, etilenimina, polietilenimina, propilenimina y polipropilenimina;
- (C) flúor y
- (D) al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Mg, Al, Zn, Cu y Co, en el que

la concentración total de los elementos metálicos de dicho componente (A) es de 500 a 2.000 mg/l, la concentración total de los compuestos de dicho componente (B) es de 300 a 3.000 mg/l y la concentración total de los elementos metálicos de dicho componente (D) es de 500 a 10.000 mg/l.

2. El líquido de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además el siguiente componente (E)

- (E) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y sales de los mismos.

3. Un método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc que comprende un proceso de tratamiento superficial en el que un material metálico a base de zinc se pone en contacto con el líquido de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2.

4. El método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende un proceso de post-tratamiento en el que dicho material metálico a base de zinc se pone en contacto con un líquido de post-tratamiento que contiene al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, fenol modificado con amino, un derivado de fenol modificado con amino y un compuesto organofosforado después del proceso de tratamiento superficial.

5. El método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el pH de dicho líquido de post-tratamiento es de 3 a 6.

6. El método de tratamiento superficial para un material metálico a base de zinc de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, que comprende además un proceso de desengrasado para realizar el tratamiento de desengrasado sobre dicho material metálico a base de zinc antes de dicho proceso de tratamiento superficial.