

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 760**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2012 PCT/JP2012/061887**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.11.2012 WO12153766**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2012 E 12781742 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 2708619**

54 Título: **Agente de tratamiento de conversión química para el tratamiento superficial de un sustrato metálico y método de tratamiento superficial del sustrato metálico utilizando el mismo**

30 Prioridad:

09.05.2011 JP 2011104155

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

15.12.2017

73 Titular/es:

**CHEMETALL GMBH (100.0%)
Trakehner Strasse 3
60487 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**UCHIKAWA, KEITA y
FUSE, KIYOTO**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 646 760 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

Agente de tratamiento de conversión química para el tratamiento superficial de un sustrato metálico y método de tratamiento superficial del sustrato metálico utilizando el mismo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un agente de tratamiento de conversión química para el tratamiento superficial de un sustrato metálico, y a un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico usando el agente de tratamiento de conversión química.

Estado de la técnica

10 En el recubrimiento de piezas de trabajo tales como sustratos metálicos, se han realizado convencionalmente tratamientos de conversión química sobre las superficies de los sustratos metálicos utilizando diversos agentes de tratamiento de conversión química para formar películas de recubrimiento por conversión química sobre las superficies de los sustratos metálicos y de este modo asegurar la adhesión de las películas de recubrimiento y la resistencia a la corrosión. Un ejemplo conocido de los tratamientos de conversión química es el tratamiento de conversión química de cromato usando un agente de tratamiento de conversión química (una sal de ácido crómico o similar) que contiene cromo. Sin embargo, se ha señalado que el tratamiento de conversión química de cromato es peligroso debido al cromo. Además, otro ejemplo conocido de los tratamientos de conversión química es un tratamiento de conversión química que utiliza un agente de tratamiento de conversión química que contiene un denominado fosfato de zinc. Sin embargo, el agente de tratamiento de conversión química que contiene fosfato de zinc tiene una alta concentración de iones metálicos y una alta concentración de ácido y es extremadamente altamente reactivo, en general. Por lo tanto, el tratamiento de conversión química que utiliza el agente de tratamiento de conversión química que contiene fosfato de zinc tiene el problema de requerir el tratamiento de aguas residuales. Además, el tratamiento de conversión química que utiliza un agente de tratamiento de conversión química que contiene fosfato de zinc también tiene el problema de que se forma un depósito llamado lodo debido a la formación de sales insolubles en agua, y que es necesaria una eliminación y eliminación del lodo. Como se describió anteriormente, el tratamiento de conversión química que usa un agente de tratamiento de conversión química que contiene fosfato de zinc tiene problemas en términos de eficacia económica y manejabilidad. Por esta razón, recientemente se están realizando estudios sobre tratamientos de conversión química usando agentes de tratamiento de conversión química distintos del agente de tratamiento de conversión química que contiene cromo y el agente de tratamiento de conversión química que contiene fosfato de zinc.

30 Por ejemplo, la publicación de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 2007-262577 (PTL 1) divulga un agente de tratamiento de conversión química que contiene un compuesto de zirconio y/o un compuesto de titanio y un organosiloxano. Además, la PTL 1 muestra ejemplos del organosiloxano tales como un cocondensado de 3-aminopropiltrimetoxisilano y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (descrito en el Ejemplo 6 en PTL 1) y un cocondensado de N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano (descrito en el Ejemplo 17 de PTL 1). Sin embargo, los agentes de tratamiento de conversión química convencionales descritos en PTL 1 no son necesariamente suficientes en términos de adhesión de la película de recubrimiento.

Listado de citas

Literatura de patentes

[PTL 1] Publicación de la solicitud de patente japonesa no examinada No. 2007-262577.

40 El documento JP 2006-328445 A describe composiciones sobre la base del agente de acoplamiento de silano (A), una resina de uretano catiónica (B), un compuesto de Zr y/o un compuesto de Ti (C), así como un compuesto inorgánico que contiene flúor (D).

45 El documento JP 2008-184690 A se refiere a un método de recubrimiento por electrodeposición de cationes que comprende un tratamiento superficial de la base metálica, formando una película química, enjuagando y sin electrodeposición por secado, de modo que la película del agente de conversión química se recubre adicionalmente en un estado húmedo, donde el agente de conversión química comprende al menos un tipo elegido de un grupo que consiste en fluoruro, un grupo amino que contiene un agente de acoplamiento de silano, su hidrolizado y su polímero, así como el compuesto de Ti/Hf/Zr, pero no contiene una cantidad sustancial de ácido fosfórico

50 El documento JP 2006-241579 A divulga un agente de tratamiento de conversión química que contiene (A) al menos uno seleccionado entre agentes de acoplamiento de silano que contienen grupos zirconio, flúor, amino, sus hidrolizados y sus productos polimerizados; y (B) un compuesto fenólico acuoso que contiene un grupo amino.

Resumen de la invención

Problema técnico

5 La presente invención se ha realizado a la vista de los problemas de las tecnologías convencionales descritas anteriormente. Un objeto de la presente invención es proporcionar un agente de tratamiento de conversión química para el tratamiento superficial de un sustrato metálico, siendo el agente de tratamiento de conversión química capaz de impartir un nivel suficientemente alto de adhesión de película de recubrimiento, y proporcionar un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico utilizando el agente de tratamiento de conversión química.

Solución al problema

10 Para lograr el objetivo anterior, los presentes inventores han llevado a cabo un estudio serio. Como resultado, los presentes inventores han encontrado que puede impartirse un nivel suficientemente alto de adhesión de una película de recubrimiento mediante un agente de tratamiento de conversión química para una superficie de un sustrato metálico, comprendiendo el agente de tratamiento de conversión química de acuerdo con la presente reivindicación 1: al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio; el elemento flúor; y un cocondensado de un agente de acoplamiento de silano (A) y un agente de acoplamiento de silano (B), donde el agente de acoplamiento de silano (A) es un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo tri- o di-
15 alcoxilano y un grupo amino, y el agente de acoplamiento de silano (B) es un agente de acoplamiento de silano representado por la fórmula general (1) que se muestra a continuación. Este hallazgo ha llevado a la finalización de la presente invención.

20 Específicamente, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención es un agente de tratamiento de conversión química para el tratamiento superficial de un sustrato metálico, que comprende:

al menos un elemento metálico (A) seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio;

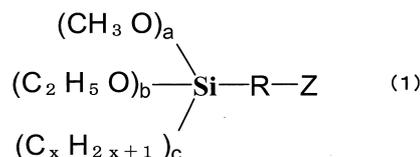
el elemento flúor; y

un cocondensado de un agente de acoplamiento de silano (A) y un agente de acoplamiento de silano (B), en donde

25 el agente de acoplamiento de silano (A) es un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo tri- o di- alcoxilano y un grupo amino, y

el agente de acoplamiento de silano (B) es un agente de acoplamiento de silano representado por la siguiente fórmula general (1):

Compuesto químico 1



30 [en la fórmula,

R representa uno seleccionado del grupo que consiste en grupos alquileo que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, grupos alquilenoxi que tienen de 1 a 5 átomos de carbono y un átomo de oxígeno,

Z representa un grupo 3,4-epoxiciclohexilo,

35 a, b y c representan cada uno un número entero de 0 a 3, siempre que una suma de a, b y c sea 3, y una suma de a y b sea de 2 a 3, y

x representa un número entero de 1 a 3],

40 donde el cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) es un cocondensado obtenido polimerizando una mezcla del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) en una relación de masa ((A): (B)) que está en un intervalo de 1:9 a 18:1, en donde la mezcla del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) se introduce en un

disolvente de base acuosa, y el líquido de reacción obtenido se somete a una condensación hidrolítica con una relación de condensación del 50% o superior y

en donde el elemento flúor está parcialmente presente como iones flúor libres en el agente de tratamiento de conversión química, y

5 un contenido de los iones flúor libres en el agente de tratamiento de conversión química es de 0,01 a 100 mg/L.

En el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, el agente de acoplamiento de silano (A) comprende preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en 3-aminopropiltrióxidosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrióxidosilano y N-(2-aminoetil)-3-aminopropildimetoxisilano.

Además, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención preferiblemente comprende además al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, zinc, calcio, estroncio, indio, estaño, cobre y plata.

Además, en el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, un contenido (cantidad total) del elemento metálico es preferiblemente de 50 a 1.000 mg/L en términos del elemento.

Además, en el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, un contenido total del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) (incluido el cocondensado) es preferiblemente de 200 mg/L o más en términos de concentración de contenido sólido.

Además, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención es preferiblemente tal que

20 el elemento flúor está parcialmente presente como iones flúor libres en el agente de tratamiento de conversión química, y

un contenido de los iones flúor libres en el agente de tratamiento de conversión química es de 0,01 a 100 mg/L.

Mientras tanto, un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención es un método que comprende poner en contacto el agente de tratamiento de conversión química descrito anteriormente de la presente invención con una superficie de un sustrato metálico, para formar de este modo una película de recubrimiento por conversión química en la superficie del sustrato metálico.

Efectos ventajosos de la invención

La presente invención hace posible proporcionar un agente de tratamiento de conversión química para el tratamiento superficial de un sustrato metálico, siendo el agente de tratamiento de conversión química capaz de impartir un nivel suficientemente alto de adhesión de la película de recubrimiento, y proporcionar un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico usando el agente de tratamiento de conversión química.

Descripción de las realizaciones

A continuación, se describirá la presente invención en detalle con base en las realizaciones preferidas de la misma.

En primer lugar, se describe un agente de tratamiento de conversión química de la presente invención. Específicamente, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención es un agente de tratamiento de conversión química para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de acuerdo la presente reivindicación 1, que comprende:

al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio;

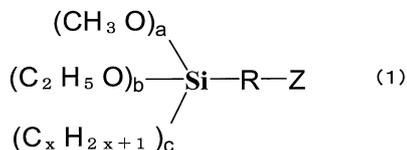
el elemento flúor; y

40 un cocondensado de un agente de acoplamiento de silano (A) y un agente de acoplamiento de silano (B), en donde

el agente de acoplamiento de silano (A) es un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo tri- o di-alcóxidosilano y un grupo amino, y

el agente de acoplamiento de silano (B) es un agente de acoplamiento de silano representado por la siguiente fórmula general (1):

Compuesto químico 2



5 [en la fórmula,

R representa uno seleccionado del grupo que consiste en grupos alqueno que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, grupos alquenoxi que tienen de 1 a 5 átomos de carbono y un átomo de oxígeno,

Z representa un grupo 3,4-epoxiciclohexilo,

10 a, b y c representan cada uno un número entero de 0 a 3, siempre que una suma de a, b y c sea 3, y una suma de a y b sea de 2 a 3, y

x representa un número entero de 1 a 3].

15 El agente de tratamiento de conversión química comprende al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio (en lo sucesivo, denominado "elemento metálico (A)" en algunos casos). Al menos un elemento metálico (A) seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio es un componente utilizado para formar una película de recubrimiento por conversión química después de un tratamiento de conversión química. La formación de la película de recubrimiento por conversión química que comprende el elemento metálico (A) usando el agente de tratamiento de conversión química permite mejorar la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste del sustrato metálico. Además, el elemento metálico (A) es más preferiblemente zirconio o titanio, y más preferiblemente zirconio, desde el punto de vista de la capacidad para formar la película de recubrimiento por conversión química.

20 El elemento de zirconio está contenido preferiblemente en el agente de tratamiento de conversión química como un compuesto de zirconio. El compuesto de zirconio no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen fluorozirconatos de metal alcalino tales como K_2ZrF_6 , fluorozirconatos tales como $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, fluorozirconatos solubles tales como H_2ZrF_6 , fluoruro de zirconio (ácido fluorozircónico), óxido de zirconio, nitrato de zirconio, carbonato de zirconio, y similares. Como compuesto de zirconio, el fluoruro de zirconio (ácido fluorozircónico) se usa más preferiblemente desde los puntos de vista de facilidad de disponibilidad y mejora de la capacidad para formar la película de recubrimiento por conversión química.

25 Mientras tanto, el elemento de titanio está preferiblemente contenido en el agente de tratamiento de conversión química como un compuesto de titanio. El compuesto de titanio no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen fluorotitanatos solubles que incluyen fluorotitanatos de metales alcalinos, fluorotitanatos tales como $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, ácido fluorotitánico tal como H_2TiF_6 y similares; fluoruro de titanio; óxido de titanio; y similares. Como compuesto de titanio, se usa más preferiblemente fluoruro de titanio (particularmente preferiblemente, ácido fluorotitánico), desde los puntos de vista de facilidad de disponibilidad y mejora de la capacidad para formar la película de recubrimiento por conversión química.

30 Además, el elemento hafnio está contenido preferiblemente en el agente de tratamiento de conversión química como un compuesto de hafnio. Los ejemplos del compuesto de hafnio incluyen ácidos fluoroháfnicos tales como H_2HfF_6 , fluoruro de hafnio y similares. Como compuesto de hafnio, el fluoruro de hafnio se usa más preferiblemente desde los puntos de vista de facilidad de disponibilidad y mejora de la capacidad para formar la película de recubrimiento por conversión química.

35 Un contenido de al menos un elemento metálico (A) seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio es preferiblemente de 50 a 1000 mg/L en términos del elemento. Si el contenido del elemento metálico (A) es menor que el límite inferior, no se puede formar una película de recubrimiento por conversión química con una cantidad de recubrimiento suficiente en el sustrato metálico, de modo que es difícil mejorar suficientemente la adhesión de una película de recubrimiento, en algunos casos. Por otro lado, si el contenido excede el límite superior, la tendencia al aumento de la cantidad recubierta tiende a ser menos probable. Por estas razones, una cantidad total del contenido del elemento metálico (A) es más preferiblemente de 50 a 800 mg/L, y más preferiblemente de 100 a 500 mg/L.

Además, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención comprende un elemento de flúor. En la presente invención, el elemento de flúor es un componente que puede utilizarse como un agente de ataque para la superficie del sustrato metálico o un agente complejante para el elemento metálico (A). El elemento flúor puede introducirse en el agente de tratamiento de conversión química usando un fluoruro (por ejemplo, fluoruro de zirconio) como el compuesto de zirconio y/o compuesto de titanio y/o compuesto de hafnio descrito anteriormente (el compuesto del elemento metálico (A): una fuente del elemento metálico (A)), o puede suministrarse al agente de tratamiento de conversión química mediante un compuesto (otro compuesto de flúor) distinto del compuesto del elemento metálico (A). Los ejemplos del otro compuesto de flúor incluyen ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio, ácido fluorobórico, hidrogenofluoruro de amonio, fluoruro de sodio, hidrogenofluoruro de sodio y similares. Además, por ejemplo, también se puede usar un hexafluoro silicato como el otro compuesto de flúor. Los ejemplos específicos del hexafluoro silicato incluyen fluoruros complejos tales como ácido fluorosilícico, fluorosilicato de zinc, fluorosilicato de manganeso, fluorosilicato de magnesio, fluorosilicato de níquel, fluorosilicato de hierro, fluorosilicato de calcio y similares.

Además, en el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, una relación ([elemento flúor]/[elemento metálico (A)]) del número de elementos del elemento flúor con relación al elemento metálico (A) es preferiblemente 5 o mayor. Si la relación del número de elementos es menor que 5, la formación de la película de recubrimiento por conversión química tiende a ser insuficiente debido al deterioro de la estabilidad de almacenamiento o al deterioro de la capacidad de ataque químico de la superficie del sustrato metálico debido a la formación de depósitos. La relación del número de elementos del elemento flúor con respecto al elemento metálico es más preferiblemente de 5 a 6. Si el contenido del elemento flúor excede de 6, la formación de la película de recubrimiento por conversión química que contiene el elemento metálico tiende a ser insuficiente, porque el ataque químico de la superficie del sustrato metálico se lleva a cabo demasiado más de lo necesario en el tratamiento de conversión química.

En el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, el elemento de flúor está presente preferiblemente parcialmente como iones flúor en estado libre en el agente de tratamiento de conversión química. Un contenido de los iones flúor libres es preferiblemente de 0,01 a 100 mg/L en términos del elemento. Aquí, "el contenido de iones flúor libres" significa una concentración de iones flúor en un estado libre en el agente de tratamiento de conversión química, y se emplea un valor que se mide usando un medidor (por ejemplo, nombre comercial "ION METER IM-55G" fabricado por DDK-TOA CORPORATION) que tiene un electrodo de ion flúor. Si el contenido de iones flúor libres en el agente de tratamiento de conversión química es menor que el límite inferior, la formación de la película de recubrimiento por conversión química puede ser insuficiente, en algunos casos, debido al deterioro de la estabilidad de almacenamiento o al deterioro de la capacidad de ataque químico de la superficie del sustrato metálico debido a la formación de depósitos. Mientras tanto, si el contenido de los iones flúor libres excede el límite superior, la formación de la película de recubrimiento por conversión química que contiene el elemento metálico tiende a ser insuficiente, porque el ataque químico de la superficie del sustrato metálico procede más de lo necesario en el tratamiento de conversión química. Además, cuando el contenido de los iones flúor libres en el agente de tratamiento de conversión química está dentro del intervalo descrito anteriormente, la propiedad antioxidante y la adhesión de una película de recubrimiento tienden a mejorarse más. Desde el mismo punto de vista, el contenido de los iones flúor libres es más preferiblemente de 1 a 50 mg/L, y más preferiblemente de 5 a 30 mg/L.

Además, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención comprende un cocondensado de un agente de acoplamiento de silano (A) y un agente de acoplamiento de silano (B). Cuando el cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) está contenido en el agente de tratamiento de conversión química, el cocondensado se incorpora en la película de recubrimiento por conversión química. Como resultado, la adhesión al sustrato metálico se puede mejorar mediante un grupo funcional originado a partir del agente de acoplamiento de silano (A). Además, la hidrofobicidad de la película de recubrimiento por conversión química formada en el tratamiento de conversión química puede mejorarse mediante un grupo funcional procedente del agente de acoplamiento de silano (B). Por lo tanto, se puede impartir un nivel suficientemente alto de adhesión de la película de recubrimiento a la película de recubrimiento por conversión química.

Tal agente de acoplamiento de silano (A) es un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo tri- o di-alcoxisilano y un grupo amino. El agente de acoplamiento de silano (A) no está particularmente limitado, siempre que el agente de acoplamiento de silano (A) tenga un grupo tri- o di-alcoxisilano y un grupo amino. Por ejemplo, se puede usar un agente de acoplamiento de silano, según sea apropiado, que se representa mediante la siguiente fórmula general (2):



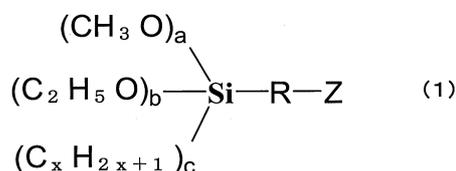
[en la fórmula, m es 0 o 1, R¹ representa cualquier grupo seleccionado de un grupo hidroxilo (-OH) y grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, cada R² representa independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 5 (más preferiblemente 1 a 3) átomos de carbono, y R³ representa cualquier grupo seleccionado de grupos alquilenos

que tienen 1 a 6 (más preferiblemente 2 a 4) átomos de carbono y un grupo representado por la fórmula: -C₃H₆NHC₂H₄-NHC₂H₄-].

El agente de acoplamiento de silano (A) no está particularmente limitado. El agente de acoplamiento de silano (A) es preferiblemente 3-aminopropiltrióxidosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano, 3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrióxidosilano o N-(2-aminoetil)-3-aminopropildietoxisilano, y más preferiblemente 3-aminopropil-trióxidosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, o N'-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrióxidosilano. Obsérvese que uno de estos agentes de acoplamiento de silano (A) puede usarse solo, o dos o más de los mismos pueden usarse en combinación. Además, como agente de acoplamiento de silano (A), se puede usar un agente de acoplamiento de silano disponible comercialmente (por ejemplo, los fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., con los nombres comerciales de "KBM603" y "KBM903" y similares).

Mientras tanto, el agente de acoplamiento de silano (B) es un agente de acoplamiento de silano de acuerdo con la presente reivindicación 1, representado por la siguiente fórmula general (1):

15 Compuesto químico 3



R en la fórmula general (1) es un grupo o átomo seleccionado del grupo que consiste en grupos alquilenos que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, grupos alquilenoxi que tienen de 1 a 5 átomos de carbono y un átomo de oxígeno. Si el número de átomos de carbono de dicho grupo alquilenos o grupo alquilenoxi excede el límite superior, la solubilidad disminuye y la reactividad disminuye. Además, los grupos alquilenos y grupos alquilenoxi que se pueden seleccionar como R tienen cada uno preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono. Además, R en la fórmula general (1) es más preferiblemente un grupo alquilenos que tiene de 1 a 3 átomos de carbono o un átomo de oxígeno.

Z en la fórmula general (1) es un grupo 3,4-epoxiciclohexilo. Cuando Z en la fórmula general (1) es un grupo 3,4-epoxiciclohexilo, la hidrofobicidad del cocondensado obtenido es alta. En consecuencia, cuando el cocondensado se incorpora a la película de recubrimiento por conversión química formada por el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, se puede mejorar la hidrofobicidad de la superficie de la película de recubrimiento por conversión química, de modo que la adhesión entre la película de recubrimiento y la película de recubrimiento por conversión química después de la cocción del material de recubrimiento se mejora lo suficiente.

Además, a, b y c en la fórmula general (1) son cada uno un número entero de 0 a 3, siempre que una suma de a, b y c sea 3, y una suma de a y b sea 2 a 3. Si la suma de a y b es 1, en otras palabras, si c es 2, la reactividad del agente de acoplamiento de silano (B) es tan baja que el cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) es difícil de obtener. Por esta razón, c es un número entero de cualquiera de 0 y 1, y c es más preferiblemente 0 desde el punto de vista de la reactividad. Además, la suma de a y b es preferiblemente 3, desde el punto de vista de la reactividad del agente de acoplamiento de silano (B). Mientras tanto, desde el punto de vista de la facilidad de preparación y similares, es más preferible que uno de a y b sea 3 (particularmente preferiblemente a es 3), o uno de a y b es 2 (particularmente preferiblemente a es 2).

Además, x en la fórmula general (1) es un número entero de 1 a 3. Si x excede el límite superior, la solubilidad tiende a reducirse. Además, el valor de x es preferiblemente de 1 a 2 desde el punto de vista de la solubilidad.

Además, el agente de acoplamiento de silano (B) representado por la fórmula general (1) es preferiblemente 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano. Además, como agente de acoplamiento de silano (B), puede usarse un agente de acoplamiento de silano comercialmente disponible (por ejemplo, los fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., bajo el nombre comercial de "KBM303" y similares).

Además, el cocondensado es un cocondensado obtenido polimerizando una mezcla del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) en una relación de masa ((A): (B)) que está en un intervalo de 1:9 a 18:1 (más preferiblemente 1:1 a 18:1, y aún más preferiblemente 7:3 a 9:1). Si la relación de masa del agente de acoplamiento de silano (A) en la mezcla es inferior al límite inferior, la adhesión entre la película de recubrimiento por conversión química y el sustrato tiende a reducirse. Mientras tanto, si la relación de masa excede el límite superior, se reduce la hidrofobicidad, de modo que el efecto logrado por la película de recubrimiento por conversión química tiende a disminuir.

Además, se emplea un método en el que la mezcla del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) se introduce en un disolvente a base de agua (preferiblemente agua), y el líquido de reacción obtenido se somete a una condensación hidrolítica con calentamiento y agitación, si es necesario.

5 Además, cuando se emplea dicho método para la condensación hidrolítica del agente de acoplamiento de silano (A) y (B), el valor del pH del líquido de reacción en la hidrólisis es preferiblemente 13 o inferior, y más preferiblemente 7 o inferior. Si el valor de pH excede el límite superior, la estabilidad del agente de tratamiento de conversión química disminuye, por lo que tienden a formarse depósitos.

10 Además, en el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, el agente de acoplamiento de silano (A) y/o el agente de acoplamiento de silano (B) que no han reaccionado pueden estar presentes junto con el cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B). Específicamente, un líquido de reacción en el que el agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) se mezclan y se someten a la cocondensación contiene el agente de acoplamiento de silano (A) y/o el agente de acoplamiento de silano (B) que permanecen como materiales sin reaccionar, además del cocondensado. Sin embargo, el líquido de reacción o similar se puede usar tal cual. Obsérvese que los agentes de acoplamiento de silano que no han reaccionado aquí se refieren a agentes de acoplamiento de silano que no están polimerizados, y también incluyen aquellos que se convierten una vez en un producto de polimerización mediante la polimerización, y luego se producen por hidrólisis.

20 En el líquido de reacción del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B), la relación de condensación del agente de acoplamiento de silano (A) y/o el agente de acoplamiento de silano (B) es del 50% o superior, y más preferiblemente del 60% o más. Si la relación de condensación en el líquido de reacción es demasiado baja, la cantidad del cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) puede ser insuficiente en algunos casos, después de la incorporación en el agente de tratamiento de conversión química.

25 La relación de condensación en este documento se refiere a una relación de condensación determinada a partir de la siguiente expresión (1) matemática:

[relación de condensación %] = [masa total de condensado] × 100 / ([masa total de condensado] + [masa total de monómeros sin reaccionar])..... Expresión matemática (1).

30 Aquí, cuando los agentes de acoplamiento de silano utilizados como materias primas están representados cada uno por $R^{11}\text{-Si}(\text{OR}^{12})_3$ (R^{12} es un grupo alquilo), las sustancias representadas por $R^{11}\text{-Si}(\text{OR}^{12})_n(\text{OH})_{3-n}$ ($n = 0, 1, 2$ o 3) se consideran como monómeros, y los otros se consideran como el condensado.

35 Además, en el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, un contenido total del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) (incluido el cocondensado) es preferiblemente de 200 mg/L o más con base en la masa de contenido sólido (en términos de concentración de contenido sólido). Si el contenido es menor que el límite inferior, tiende a ser difícil obtener una adhesión suficientemente alta de una película de recubrimiento. Mientras tanto, si el contenido excede 1.000 mg/L, la adhesión no mejora más. Por lo tanto, un límite superior apropiado es 1.000 mg/L. Además, desde el mismo punto de vista, el contenido total del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) (incluido el cocondensado) es más preferiblemente de 300 mg/L a 1.000 mg/L, y aún más preferiblemente 500 a 1.000 mg/L.

40 Además, una relación de masa ([la cantidad total del elemento metálico (A)] / [el contenido total del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) (incluido el cocondensado)]) de la cantidad total del elemento metálico (A) contenido en el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención con respecto al contenido total (contenido de sólido) del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) (incluido el cocondensado) en el agente de tratamiento de conversión química es preferiblemente de 0,1 a 10. Si la relación de masa es menor que el límite inferior, la formación de la película de recubrimiento por conversión química del elemento metálico (A) se inhibe, y la formación de la película de recubrimiento por conversión química del cocondensado también se inhibe. Por lo tanto, tiende a ser difícil mejorar suficientemente la adhesión de una película de recubrimiento y la resistencia a la corrosión. Mientras tanto, si la relación de masa excede el límite superior, el cocondensado no se incorpora suficientemente en la película de recubrimiento por conversión química. Por lo tanto, tiende a ser difícil mejorar suficientemente la adhesión. Además, desde el mismo punto de vista, la relación de masa es más preferiblemente de 1 a 5.

55 Además, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención preferiblemente comprende además al menos uno (en lo sucesivo, denominado "elemento metálico (B)" en algunos casos) seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, zinc, calcio, estroncio, indio, estaño, cobre y plata. Cuando el elemento metálico (B) está contenido adicionalmente, tiende a ser posible mejorar aún más la adhesión de la película de

recubrimiento después del tratamiento de conversión química. Además, el elemento metálico (B) puede estar contenido como un compuesto del elemento metálico (B) (por ejemplo, una sal de ácido sulfúrico, una sal de ácido acético, un haluro (por ejemplo, un fluoruro), una sal de ácido nítrico, o similar del elemento metálico (B)). Además, el elemento metálico (B) es más preferiblemente aluminio, porque se puede impartir mayor adhesión y mayor resistencia a la corrosión. Téngase en cuenta que uno de estos elementos metálicos (B) se puede usar solo, o se pueden usar dos o más de los mismos en combinación.

Cuando el elemento metálico (B) está contenido en el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, una cantidad total (contenido) del elemento metálico (B) es preferiblemente de 10 a 1.000 mg/L, en términos del elemento, con respecto a todos los elementos en el agente de tratamiento de conversión química. Si la cantidad total es menor que el límite inferior, tiende a ser difícil obtener la adhesión de la película de recubrimiento después del tratamiento de conversión química. Mientras tanto, si la cantidad total excede el límite superior, el efecto sobre la adhesión de la película de recubrimiento después del tratamiento de conversión química tiende a saturarse.

Cuando está contenido el aluminio, que es preferible el elemento metálico (B), la relación de masa ([masa de F] / [masa de Al]) del elemento flúor con respecto al aluminio es preferiblemente 1,9 o mayor. Si la relación de masa es menor que el límite inferior, el compuesto del elemento metálico (B), que es la fuente de aluminio, tiende a ser inestable en el agente de tratamiento de conversión química.

Además, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención puede comprender además al menos un tensoactivo seleccionado de tensoactivos no iónicos, tensoactivos aniónicos, tensoactivos catiónicos y tensoactivos anfóteros. Como tensoactivos, se pueden usar tensoactivos conocidos, según corresponda. Cuando un tensoactivo está contenido como se describió anteriormente, tiende a ser posible formar una película de recubrimiento por conversión química de una manera suficientemente eficiente, incluso cuando no se realiza previamente un tratamiento desengrasante en la superficie del sustrato metálico.

Además, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención puede comprender además un agente oxidante, desde el punto de vista de promover adicionalmente la reacción de formación de la película de recubrimiento por conversión química en el tratamiento de conversión química. Los ejemplos del agente oxidante incluyen ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido persulfúrico, ácido fosfórico, compuestos que contienen grupos de ácido carboxílico, compuestos que contienen grupos de ácido sulfónico, ácido clorhídrico, ácido bromico, ácido clórico, peróxido de hidrógeno, HMnO_4 , HVO_3 , H_2WO_4 , H_2MoO_4 y sales de oxácidos de los mismos.

Además, un valor de pH del agente de tratamiento de conversión química de la presente invención es preferiblemente de 1,5 a 6,5, más preferiblemente de 2,0 a 5,0, y particularmente preferiblemente de 2,5 a 4,5. Si el valor de pH es inferior al límite inferior, la superficie del sustrato metálico es atacada excesivamente por el agente de tratamiento de conversión química, de modo que resulta difícil formar suficientemente la película de recubrimiento por conversión química, y la película de recubrimiento por conversión química no se forma uniformemente, lo que tiende a afectar negativamente la apariencia de una película de recubrimiento. Mientras tanto, si el valor de pH excede el límite superior, no es posible un ataque químico suficiente de la superficie del sustrato metálico con el agente de tratamiento de conversión química, de modo que tiende a ser difícil que se forme suficiente película de recubrimiento por conversión química. Téngase en cuenta que el valor de pH puede ajustarse, según corresponda, utilizando, como agente de ajuste de pH, un compuesto ácido como ácido nítrico o ácido sulfúrico o un compuesto básico tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio o amoníaco.

Además, cuando el tratamiento de conversión química se realiza utilizando el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, el tipo de sustrato metálico utilizado no está particularmente limitado, y se puede usar cualquier sustrato metálico, según corresponda, siempre que el sustrato metálico deba someterse al tratamiento de conversión química. El sustrato metálico se describirá con más detalle en la descripción de un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención a continuación. Obsérvese que cuando se realiza un tratamiento de superficie sobre un sustrato metálico utilizando el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención, presumiblemente procede la siguiente reacción, de modo que la película de recubrimiento por conversión química se forma sobre la superficie del sustrato metálico. Específicamente, cuando el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención se pone en contacto con el sustrato metálico, se produce una reacción de disolución del sustrato metálico. Los iones metálicos eluidos del sustrato metálico extraen flúor de iones fluoruro (ZrF_6^{2-} y/o TiF_6^{2-} y/o HfF_6^{2-}) de zirconio o similares, y el pH en la superficie del sustrato metálico aumenta. En consecuencia, se deposita un hidróxido (Zr-OH) o un óxido (Zr-O) de zirconio o similar sobre la superficie del sustrato metálico. Entonces, la deposición del hidróxido u óxido del elemento metálico sobre la superficie del sustrato metálico da como resultado la formación de una película de recubrimiento por conversión química que contiene el elemento metálico sobre la superficie del sustrato metálico. Además, el cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) se coprecipita y se incorpora en la película de recubrimiento por conversión química así formada durante la formación de la película de recubrimiento por conversión química, y por lo tanto se forma una película de recubrimiento por conversión química híbrida inorgánica-orgánica.

Las razones por las que la película de recubrimiento por conversión química así formada que sirve como una capa inferior de una película de recubrimiento mejora la adhesión de una película de recubrimiento son presumiblemente las siguientes: los grupos silanol se adsorben sobre la superficie del sustrato metálico mediante enlace de hidrógeno; y el grupo amino originado a partir del agente de acoplamiento de silano (A) o el agente de acoplamiento de silano (B) mejora la adhesión con la película de recubrimiento. Además, dado que la fracción constituyente originada a partir del agente de acoplamiento de silano (B) tiene una hidrofobicidad suficientemente alta en el cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B), la película de recubrimiento por conversión química en la que el cocondensado se incorpora tiene una hidrofobicidad superficial suficientemente alta. Por lo tanto, cuando se aplica un material de recubrimiento sobre el sustrato metálico tratado por conversión química, la fluidez del material de recubrimiento se mejora en la coacción del material de recubrimiento. Presumiblemente debido a esto, la adhesión entre el sustrato metálico y la película de recubrimiento formada como una capa superior sobre la película de recubrimiento por conversión química se mejora adicionalmente.

Un método para producir el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención no está particularmente limitado, y, por ejemplo, se puede emplear el siguiente método. Específicamente, se agrega una mezcla del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) a un baño de agua, y se forma un cocondensado del mismo. Por lo tanto, se obtiene una mezcla líquida que contiene el cocondensado. Luego, se introducen un compuesto que contiene el elemento metálico (por ejemplo, fluoruro de zirconio o similar) que sirve como fuente del elemento metálico y un compuesto que contiene flúor (por ejemplo, fluoruro de sodio) que sirve como fuente del elemento flúor en la mezcla líquida. Luego, si es necesario, se introducen en el líquido de mezcla una fuente del elemento metálico (B) (el compuesto del elemento metálico (B)), el agente tensoactivo, el agente de ajuste del pH y similares. Luego, estos materiales se mezclan para formar el agente de tratamiento de conversión química. Téngase en cuenta que el orden de la adición de la fuente del elemento metálico, la fuente del elemento flúor, la fuente del elemento metálico (B), el agente tensoactivo y el agente de ajuste del pH no está particularmente limitado, y el orden puede ser cambiado, según corresponda, dependiendo del diseño del agente de tratamiento de conversión química y similares. Alternativamente, estos materiales pueden agregarse simultáneamente. Además, las condiciones de temperatura y las condiciones de la atmósfera en la mezcla de la fuente del elemento metálico, la fuente del elemento flúor y similares con la mezcla líquida no están particularmente limitadas, y, por ejemplo, se pueden emplear condiciones de presión atmosférica y temperatura normal.

Más arriba, se describe el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención. A continuación, se describe un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención.

El método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención es un método que comprende poner en contacto el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención con una superficie de un sustrato metálico, para formar así una película de recubrimiento por conversión química en la superficie del sustrato metálico.

Un método para poner el agente de tratamiento de conversión química en contacto con la superficie del sustrato metálico no está particularmente limitado, y se puede emplear un método conocido según sea apropiado. Por ejemplo, pueden emplearse un método de inmersión, un método de aspersión, un método de recubrimiento con rodillo, un método de tratamiento con aplicación de flujo o similares. Además, en el método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención, se puede emplear un método en el que se lleva a cabo un tratamiento de electrólisis utilizando el sustrato metálico como cátodo como el método para poner en contacto el agente de tratamiento de conversión química con la superficie del sustrato metálico. Cuando se emplea dicho método de tratamiento de electrólisis, se produce una reacción de reducción de hidrógeno en el límite del sustrato metálico que sirve como cátodo, y aumenta el pH. Con el aumento del pH, se deposita un óxido de al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio o un hidróxido de los mismos que contiene agua como una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico.

Además, la condición de temperatura a la que el agente de tratamiento de conversión química se pone en contacto con la superficie del sustrato metálico no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 20°C a 70°C, y más preferiblemente de 30°C a 50°C. Si la condición de temperatura es inferior al límite inferior, no solo la formación de la película de recubrimiento por conversión química tiende a ser insuficiente, sino que también la manejabilidad y la eficiencia económica tienden a deteriorarse, porque el ajuste de temperatura es necesario cuando la temperatura de la atmósfera circundante es igual o más alta que el límite inferior en el verano o similar. Además, si la condición de temperatura excede el límite superior, la eficiencia económica tiende a deteriorarse, porque no se puede obtener ningún efecto particular adicional.

Además, el tiempo durante el cual el agente de tratamiento de conversión química se mantiene en contacto con la superficie del sustrato metálico (el tiempo de tratamiento en el tratamiento superficial) es preferiblemente de 2 a 1.100 segundos, y más preferiblemente de 3 a 120 segundos. Si el tiempo es menor que el límite inferior, la película de recubrimiento por conversión química tiende a formarse con una cantidad de recubrimiento insuficiente. Mientras

tanto, si el tiempo excede el límite superior, la eficiencia económica tiende a deteriorarse, porque es difícil de obtener cualquier otro efecto.

Además, el sustrato metálico no está particularmente limitado, y se puede usar un sustrato metálico conocido según sea apropiado. Los ejemplos del sustrato metálico incluyen sustratos a base de hierro (sustratos hechos de materiales metálicos a base de hierro), sustratos a base de aluminio (sustratos hechos de materiales metálicos a base de aluminio), sustratos a base de zinc (sustratos hechos de materiales metálicos a base de zinc), sustratos basados en magnesio (sustratos hechos de materiales metálicos basados en magnesio) y similares. Aquí, los sustratos basados en hierro significan sustratos metálicos hechos de hierro y/o una aleación del mismo; los sustratos basados en aluminio significan sustratos metálicos hechos de aluminio y/o una aleación del mismo; los sustratos basados en zinc significan sustratos metálicos hechos de zinc y/o una aleación del mismo; y los sustratos basados en magnesio significan sustratos metálicos hechos de magnesio y/o una aleación de los mismos.

Además, el sustrato metálico puede estar hecho de múltiples materiales metálicos tales como materiales metálicos a base de hierro, a base de aluminio y basados en zinc. En particular, las carrocerías de automóviles, partes de automóviles y similares están hechas de diversos materiales metálicos tales como hierro, zinc y aluminio. Incluso en tales sustratos metálicos hechos de múltiples materiales metálicos, el método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención hace posible formar una película de recubrimiento por conversión química que tiene un rendimiento y adherencia originales de ocultación de superficie suficientes, y también para impartir una resistencia a la corrosión suficientemente alta.

Además, los sustratos basados en hierro usados como sustrato metálico no están particularmente limitados. Los ejemplos de los sustratos basados en hierro incluyen chapas de acero laminadas en frío, chapas de acero laminadas en caliente, chapas de acero de alta resistencia y similares. Además, los sustratos basados en aluminio utilizados como sustrato metálico no están particularmente limitados. Los ejemplos de los sustratos basados en aluminio incluyen aleaciones de aluminio de la serie 5000, aleaciones de aluminio de la serie 6000, chapas de acero chapadas en aluminio obtenidas por galvanoplastia a base de aluminio, recubrimiento por inmersión en caliente, chapado por deposición, o similares, etc. Además, los sustratos a base de zinc utilizados como sustrato metálico no están particularmente limitados. Los ejemplos de sustratos basados en zinc incluyen chapas de acero con recubrimiento de zinc o aleación a base de zinc, tales como chapas de acero galvanizadas, recubiertas por inmersión en caliente o chapadas con zinc, incluidas chapas de acero zincadas, chapas de acero niqueladas y zincadas, chapas de acero chapadas con hierro y zinc, chapas de acero chapadas con zinc y cromo, chapas de acero chapadas con zinc y aluminio, chapas de acero chapadas con zinc y titanio, chapas de acero chapadas con zinc y magnesio, chapas de acero chapadas con zinc y manganeso, y similares, etc. Además, las chapas de acero de alta resistencia a la tracción existen en varios grados de acuerdo con la resistencia y el método de producción, y no están particularmente limitadas. Los ejemplos de las chapas de acero de alta resistencia incluyen JSC440J, 440P, 440W, 590R, 590T, 590Y, 780T, 780Y, 980Y, 1180Y, y similares.

Además, el método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención comprende preferiblemente, como una etapa de tratamiento previo, una etapa de realizar un tratamiento desengrasante sobre el sustrato metálico por adelantado. Además, el método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención preferiblemente comprende, además, después de que el tratamiento desengrasante se realiza en el sustrato metálico por adelantado, una etapa de realizar un tratamiento de lavado con agua sobre el sustrato metálico. El tratamiento desengrasante y el tratamiento de lavado con agua se realizan para eliminar los componentes de grasa y las manchas adheridas a la superficie del sustrato metálico. En el tratamiento desengrasante, se puede emplear un método conocido según corresponda. Por ejemplo, es posible emplear un método en el que se realiza un tratamiento de inmersión en un agente desengrasante tal como un líquido de lavado desengrasante libre de nitrógeno en condiciones libres de fósforo y una temperatura de aproximadamente 30°C a 55°C durante aproximadamente varios minutos, o similares. Además, opcionalmente, puede realizarse adicionalmente una etapa de tratamiento de desengrase preliminar antes de la etapa de tratamiento desengrasante. Además, el tratamiento de lavado con agua que sigue al tratamiento desengrasante se realiza para enjuagar el agente desengrasante con agua. Por esta razón, en el tratamiento de lavado con agua, es preferible emplear un método en el que el lavado se realice al menos una vez o más con una gran cantidad de agua de lavado. Como método para suministrar agua de lavado, se puede emplear un método en el que el agua de lavado se suministre mediante un tratamiento de aspersión. Obsérvese que cuando el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención comprende un tensoactivo como se describió anteriormente, la película de recubrimiento por conversión química tiende a formarse de una manera suficientemente eficiente incluso sin la limpieza del sustrato metálico por el tratamiento desengrasante anticipado, porque se realiza un tratamiento desengrasante sobre el sustrato metálico por el tensoactivo simultáneamente con la formación de la película, tras el contacto con el agente de tratamiento de conversión química.

Además, cuando el sustrato metálico es un sustrato metálico de un material metálico a base de hierro, tal como una chapa de acero laminado en frío, una chapa de acero laminado en caliente, hierro fundido o un material sinterizado, o cuando el sustrato metálico es un sustrato metálico de un material de metal a base de zinc tal como una chapa de acero zincada o chapada con zinc o una chapa de acero aleada chapada con zinc por inmersión en caliente, la

siguiente película de recubrimiento por conversión química es preferible como la película de recubrimiento por conversión química formada en la superficie del sustrato metálico como se describió anteriormente, desde el punto de vista de mejorar la resistencia a la corrosión más adecuadamente, formando una película de recubrimiento de tratamiento de superficie más uniforme, y obtener una buena adhesión. Específicamente, la película de recubrimiento por conversión química contiene preferiblemente 10 mg/m² o más (más preferiblemente 20 mg/m² o más, y aún más preferiblemente 30 mg/m² o más) de al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio en términos del elemento metálico, y 0,5 mg/m² o más (más preferiblemente 1 mg/m² o más y más preferiblemente 1,5 mg/m² o más) del elemento silicio en términos del elemento metálico. Mientras tanto, cuando el sustrato metálico es un sustrato metálico de un material metálico a base de aluminio, tal como un molde de aluminio o una chapa de aleación de aluminio, o cuando el sustrato metálico es un sustrato metálico de un material metálico a base de magnesio, tal como una chapa de aleación de magnesio o un molde de magnesio, la siguiente película de recubrimiento por conversión química es preferible como la película de recubrimiento por conversión química del tratamiento de conversión química desde los mismos puntos de vista. Específicamente, la película de recubrimiento por conversión química contiene preferiblemente 5 mg/m² o más (más preferiblemente 10 mg/m² o más) de al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio en términos del elemento metálico, y 0,5 mg/m² o más (más preferiblemente 1 mg/m² o más) del elemento silicio en términos del elemento metálico.

Además, incluso en un caso en el que el sustrato metálico es un sustrato metálico de cualquier material metálico, un límite superior de contenido (cantidad recubierta) de cada elemento en la película de recubrimiento por conversión química formada por el tratamiento de conversión química no está particularmente limitado. Sin embargo, si la cantidad recubierta de conversión química es demasiado grande, la posibilidad de formación de grietas en una capa de película de recubrimiento de tratamiento superficial aumenta, de modo que es difícil obtener una buena película de recubrimiento por conversión química, en algunos casos. Desde dicho punto de vista, el contenido de al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio en la película de recubrimiento por conversión química es preferiblemente de 1 g/m² o menos, y más preferiblemente 800 mg/m² o menos, en términos del elemento metálico.

Además, incluso en un caso en el que el sustrato metálico es un sustrato metálico de cualquier material metálico, una relación de masa ([masa del elemento metálico]/[masa de silicio]), en términos del elemento, de al menos un el elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio al elemento de silicio en la película de recubrimiento por conversión química es preferiblemente de 0,5 a 100. Si la relación de masa es inferior a 0,5, tiende a ser imposible obtener resistencia a la corrosión y a la adhesión. Mientras tanto, si la relación de masa excede de 100, la posibilidad de formación de grietas en la película de recubrimiento por conversión química formada por el tratamiento superficial aumenta. Obsérvese que la relación de masa del elemento de silicio en la película de recubrimiento por conversión química puede determinarse midiendo la relación de contenido entre elementos en la película de recubrimiento por conversión química utilizando un analizador de fluorescencia de rayos X (por ejemplo, uno fabricado por Shimadzu Corporation bajo el nombre comercial de "XRF1700" o similar).

Además, en la presente invención, es preferible realizar un tratamiento (en lo sucesivo, denominado "tratamiento de lavado con agua de película de recubrimiento" en algunos casos) de lavado de la película de recubrimiento por conversión química con agua, después de la formación de la película de recubrimiento por conversión química en la superficie del sustrato metálico al poner en contacto el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención con la superficie del sustrato metálico. Al realizar el tratamiento de lavado con agua en la película de recubrimiento por conversión química antes de la formación de una película de recubrimiento como se describió anteriormente, se elimina el agente de tratamiento de conversión química que queda en la superficie de la película de recubrimiento por conversión química, y mejora aún más la adhesión con la película de recubrimiento recubierta, de modo que tiende a impartirse una resistencia a la corrosión suficientemente alta. Además, el cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) se incorpora en la película de recubrimiento por conversión química así formada en la superficie del sustrato metálico como se describió anteriormente, y el cocondensado interactúa fuertemente con un hidróxido o un óxido del elemento metálico (A) que forma la película de recubrimiento por conversión química. Por lo tanto, incluso cuando el tratamiento de lavado con agua de la película de recubrimiento se realiza antes de la formación de una película de recubrimiento, la película de recubrimiento por conversión química no se elimina, y la adhesión de la película de recubrimiento no se deteriora. Por esta razón, en la presente invención, el tratamiento de lavado con agua de la película de recubrimiento en el que la película de recubrimiento por conversión química formada sobre la superficie del sustrato metálico se lava con agua puede emplearse preferiblemente antes de la formación de la película de recubrimiento. Al realizar el tratamiento de lavado con agua en la película de recubrimiento por conversión química, los componentes que se originan a partir del agente de tratamiento de conversión química y que no se incorporan en la película de recubrimiento por conversión química, sino que se adhieren a la superficie de la película de recubrimiento por conversión química, pueden eliminarse. Por lo tanto, se puede evitar el arrastre de los componentes a la etapa de recubrimiento posterior. Se puede formar una película de recubrimiento por conversión química sobre una superficie de un sustrato metálico mediante la reacción de conversión química como se describió anteriormente. Por lo tanto, incluso cuando el sustrato metálico es un artículo de forma compleja (por ejemplo, un cuerpo o parte de automóvil) que tiene una superficie curvada o una porción de bolsillo, puede formarse una película de recubrimiento por conversión química uniforme en espesor de

película y componentes en toda la película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico, y se puede obtener una buena adhesión de la película de recubrimiento en toda la película de recubrimiento por conversión química.

5 En el tratamiento de lavado con agua de la película de recubrimiento, el lavado final con agua se realiza preferiblemente con agua pura. Un método para el tratamiento de lavado con agua en la película de recubrimiento por conversión química no está particularmente limitado, y puede ser cualquiera entre lavado por aspersión con agua o lavado por inmersión con agua, o puede ser una combinación de los mismos. Además, después de que se lleva a cabo tal tratamiento de lavado con agua sobre la película de recubrimiento por conversión química, se puede realizar un tratamiento de secado mediante un método conocido, si es necesario.

10 Además, cuando se forma una película de recubrimiento por conversión química sobre una superficie de un sustrato metálico mediante el método de tratamiento superficial de la presente invención, se puede realizar un tratamiento de recubrimiento directamente sobre el sustrato metálico después del tratamiento de lavado con agua de la película de recubrimiento, sin ningún tratamiento de secado. Específicamente, cuando se forma una película de recubrimiento por conversión química sobre una superficie de un sustrato metálico mediante el método de tratamiento superficial de la presente invención, puede emplearse un método de recubrimiento húmedo sobre húmedo como método para aplicar un material de recubrimiento al sustrato metálico. Por esta razón, cuando el método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención se usa como pretratamiento en la formación de una película de recubrimiento por electrodeposición, que es un proceso húmedo, la película de recubrimiento por conversión química en estado húmedo después de su formación o después del lavado adicional con agua puede usarse en la electrodeposición, de modo que se puede omitir una etapa de secado antes del recubrimiento. El método de tratamiento superficial de la presente invención se puede aplicar a paneles exteriores de vehículos tales como carrocerías de automóviles y cuerpos de vehículos de dos ruedas, diversas partes y similares.

25 Además, en la presente invención, después de la formación de la película de recubrimiento por conversión química en la superficie del sustrato metálico poniendo el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención en contacto con la superficie del sustrato metálico, el sustrato metálico en el que se forma la película de recubrimiento puede ponerse en contacto con una solución acuosa ácida que comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y zirconio. La etapa de contacto con tal solución acuosa ácida se realiza preferiblemente después del tratamiento de lavado con agua descrito anteriormente en la película de recubrimiento por conversión química. La etapa de contacto con dicha solución acuosa ácida permite mejorar aún más la resistencia a la corrosión.

30 La fuente de al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cobalto, níquel, estaño, cobre, titanio y zirconio contenido en la solución acuosa ácida no está particularmente limitada. Es preferible utilizar cualquiera entre óxidos, hidróxidos, cloruros, nitratos, oxinitratos, sulfatos, oxisulfatos, carbonatos, oxicarbonatos, fosfatos, oxifosfatos, oxalatos, oxioxalatos, compuestos organometálicos, y similares de estos elementos que están fácilmente disponibles.

35 Además, el valor del pH de la solución acuosa ácida se establece preferiblemente en 2 a 6. El valor del pH de la solución acuosa ácida se puede ajustar con un ácido tal como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico o un ácido orgánico, o un álcali tal como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de litio, una sal de metal alcalino, amoníaco, una sal de amonio o aminas.

40 Además, en la presente invención, después de la formación de la película de recubrimiento por conversión química en la superficie del sustrato metálico poniendo el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención en contacto con la superficie del sustrato metálico, el sustrato metálico en el que se forma la película de recubrimiento por conversión química puede ponerse en contacto con un líquido que contiene polímero que comprende al menos uno de los compuestos poliméricos solubles en agua y compuestos poliméricos dispersables en agua. La etapa de contacto con dicho líquido que contiene polímero se realiza preferiblemente después del tratamiento de lavado con agua descrito anteriormente en la película de recubrimiento por conversión química. La etapa de contacto con dicha solución acuosa ácida permite mejorar aún más la resistencia a la corrosión. Los compuestos de polímeros solubles en agua y los compuestos de polímeros dispersables en agua no están particularmente limitados, y sus ejemplos incluyen alcohol polivinílico, ácido poli(met)acrílico, un copolímero de ácido acrílico con ácido metacrílico, copolímeros de etileno con un monómero acrílico tal como ácido (met)acrílico o un (met)acrilato, un copolímero de etileno con acetato de vinilo, poliuretanos, resinas fenólicas modificadas con amino, resinas de poliéster, resinas epoxi, taninos, ácidos tánicos, sus sales, y ácido fítico.

45 Además, el método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención hace posible formar una película de recubrimiento por conversión química que tiene una adhesión suficientemente alta con una película de recubrimiento para formarse como una capa superior sobre la superficie del sustrato metálico. Por esta razón, después de la formación de dicha película de recubrimiento por conversión química, se forma preferiblemente una película de recubrimiento. La película de recubrimiento no está particularmente limitada, y los ejemplos de la misma incluyen películas de recubrimiento formadas a partir de materiales de recubrimiento conocidos

convencionalmente tales como materiales de recubrimiento por electrodeposición, materiales de recubrimiento a base de disolvente, materiales de recubrimiento a base de agua, materiales de recubrimiento en polvo y similares. Además, la etapa de formación de dicha película de recubrimiento no está particularmente limitada, y se puede emplear un método conocido, según sea apropiado. Como se describió anteriormente, el método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico de la presente invención se puede usar preferiblemente como un tratamiento de conversión química en la formación de una película de recubrimiento sobre la superficie del sustrato metálico.

Además, cuando la película de recubrimiento se forma como se describió anteriormente, la película de recubrimiento se forma preferiblemente usando, entre los materiales de recubrimiento descritos anteriormente, un material de recubrimiento por electrodeposición, especialmente un material de recubrimiento por electrodeposición catiónica, por la siguiente razón. Específicamente, dicho material de recubrimiento por electrodeposición catiónica está hecho de una resina que tiene un grupo funcional reactivo o mutuamente soluble con un grupo amino, en general. Por lo tanto, la adhesión entre la película de recubrimiento por electrodeposición y la película de recubrimiento por conversión química puede mejorarse aún más mediante la interacción entre la película de recubrimiento como la capa superior y un grupo amino originado a partir del agente de acoplamiento de silano (A) o el agente de acoplamiento de silano (B) contenido en la película de recubrimiento por conversión química formada a partir del agente de tratamiento de conversión química de la presente invención. El material de recubrimiento de electrodeposición catiónica no está particularmente limitado, y sus ejemplos incluyen materiales de recubrimiento de electrodeposición catiónica conocidos elaborados a partir de resinas epoxi modificadas con amina (resinas epoxi aminadas), resinas acrílicas modificadas con amina (resinas acrílicas aminadas), resinas epoxi modificadas con sulfonio, o similares.

20 Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describirá más específicamente con base en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a los Ejemplos a continuación.

Ejemplo 1

Preparación de cocondensado de agentes de acoplamiento de silano (A) y (B)

Para la preparación de un cocondensado de un agente de acoplamiento de silano (A) y un agente de acoplamiento de silano (B), primero, se preparó N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM603", concentración efectiva: 100%) como el agente de acoplamiento de silano (A) y se preparó 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM303", concentración efectiva: 100%) como el agente de acoplamiento de silano (B). Luego, se obtuvo una mezcla combinando el agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) en una relación de masa ((A):(B)) del agente de acoplamiento de silano (A) con el agente de acoplamiento de silano (B) de 8:2. Posteriormente, se añadieron uniformemente gota a gota 5 partes en masa de la mezcla en un embudo de goteo a 95 partes en masa de agua desionizada (a una temperatura de 25°C) durante 60 minutos. De este modo, se obtuvo un líquido de reacción (pH: 10,5). Después de eso, el agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) se polimerizaron en el líquido de reacción agitando el líquido de reacción durante 24 horas bajo condiciones de una atmósfera de nitrógeno y 25°C. De este modo, se obtuvo una mezcla líquida que contenía un cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B), siendo los componentes activos del 5% en masa. En este documento, los componentes activos se refieren a componentes no volátiles. El líquido de mezcla que contiene el cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) se sometió a medición con RMN de ²⁹Si usando FT-RMN (AVANCE 400 (400 MHz), fabricado por Bruker) para determinar la relación de condensación. Como resultado, la relación de condensación fue del 90%.

Producción del agente de tratamiento de conversión química

El líquido de la mezcla que contiene el cocondensado obtenido como se describió anteriormente, ácido fluorozircónico, fluoruro de sodio ácido y nitrato de aluminio se mezclaron entre sí. Aquí, el contenido resultante de elemento zirconio fue de 250 mg/L en términos del elemento; el contenido total resultante del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) (incluido el cocondensado) fue de 500 mg/L basado en la cantidad de componentes sólidos; el contenido resultante del elemento flúor fue de 522,5 mg/L en términos del elemento; la concentración resultante de iones flúor libres fue de 10 mg/L, medida por un medidor que tiene un electrodo de ión flúor; y el contenido resultante de aluminio fue de 100 mg/L en términos del elemento. El valor del pH se ajustó a 4 añadiendo adicionalmente una solución acuosa de hidróxido de sodio. De este modo, se obtuvo un agente de tratamiento de conversión química. La Tabla 1 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Tratamiento superficial del sustrato metálico

En primer lugar, se preparó una chapa de acero laminado en frío disponible en el mercado (SPC, fabricada por Nippon Testpanel Co., Ltd, 70 mm de longitud, 150 mm de anchura y 0,8 mm de espesor) como sustrato metálico. Téngase en cuenta que el sustrato metálico se sometió a un tratamiento desengrasante y a un tratamiento de lavado con agua por adelantado. En el tratamiento desengrasante, se empleó un método en el que la superficie del sustrato metálico se trató a 40°C durante 2 minutos utilizando "SURFCLEANER EC 92" (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd) como agente de tratamiento desengrasante alcalino. Mientras tanto, en el tratamiento de lavado con agua, se empleó un método en el que el sustrato metálico se lavó por inmersión en un tanque de lavado, y luego se roció con agua corriente durante aproximadamente 30 segundos.

A continuación, usando el agente de tratamiento de conversión química obtenido como se describió anteriormente, se realizó un tratamiento de conversión química sobre la superficie del sustrato metálico en las condiciones de tratamiento de conversión química mostradas en la Tabla 1. Específicamente, la temperatura del agente de tratamiento de conversión química se ajustó a 42°C, y el sustrato metálico se sometió a un tratamiento de inmersión en el agente de tratamiento de conversión química durante 90 segundos. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 1 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplos 2 a 5

Los líquidos de mezcla que contienen cada uno un cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) y agentes de tratamiento de conversión química se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el valor de pH del líquido de reacción se fijó en 7 (Ejemplo 2), 5 (Ejemplo 3), 3 (Ejemplo 4) y 1 (Ejemplo 5), respectivamente, en la preparación del cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B). Las relaciones de condensación de las mezclas fueron todas del 60% o más. La Tabla 1 muestra la concentración de cada elemento en cada uno de los agentes de tratamiento de conversión química, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizaron tratamientos superficiales sobre sustratos metálicos empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron los agentes de tratamiento de conversión química así obtenidos en lugar del agente de tratamiento de conversión química usado en el Ejemplo 1, respectivamente. Por lo tanto, se formaron películas de recubrimiento por conversión química sobre las superficies de los sustratos metálicos. La Tabla 1 muestra las condiciones en los tratamientos de conversión química.

Ejemplos 6 a 8

Los líquidos de mezcla que contienen cada uno un cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) y agentes de tratamiento de conversión química se produjeron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las relaciones de masa ((A):B) del agente de acoplamiento de silano (A) con respecto al agente de acoplamiento de silano (B) se ajustaron a 5:5 (Ejemplo 6), 7:3 (Ejemplo 7) y 9:1 (Ejemplo 8), respectivamente, en la preparación de los cocondensados de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B), y que los valores de pH de los líquidos de reacción se fijaron todos en 3 en la preparación de los cocondensados de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B). Las relaciones de condensación de los líquidos de la mezcla fueron todas del 60% o más. La Tabla 1 muestra la concentración de cada elemento en cada uno de los agentes de tratamiento de conversión química, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizaron tratamientos superficiales sobre sustratos metálicos empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se usaron los agentes de tratamiento de conversión química así obtenidos en lugar del agente de tratamiento de conversión química usado en el Ejemplo 1, respectivamente. Por lo tanto, se formaron películas de recubrimiento por conversión química sobre las superficies de los sustratos metálicos. La Tabla 1 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo Comparativo 10

Se produjo un líquido de mezcla que contiene un cocondensado de agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) y un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó el fenoxi trimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM103", concentración efectiva: 100%) como agente de acoplamiento de silano (B) en lugar de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM303"), y que el valor del pH del líquido de reacción se estableció en 3 en la preparación del cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B). La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. La Tabla 1 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 1 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

5 **Ejemplo Comparativo 11**

Se produjo un líquido de mezcla que contiene un cocondensado de agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) y un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó 3-aminopropiltrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM903", concentración efectiva: 100%) como el agente de acoplamiento de silano (A) en lugar de N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM603"), que usó el fenoxitrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. con el nombre comercial de "KBM103", concentración efectiva: 100%) como el agente de acoplamiento de silano (B) en lugar de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM303"), y que cada valor de pH del líquido de reacción se ajustó a 3 en la preparación del cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B). La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. La Tabla 1 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 1 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo 11

Se produjo un líquido de mezcla que contiene un cocondensado de agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) y un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó 3-aminopropiltrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM903", concentración efectiva: 100%) como agente de acoplamiento de silano (A) en lugar de N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM603"), y que el valor del pH del líquido de reacción se estableció en 3 en la preparación del cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B). La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. La Tabla 1 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 1 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo 12

Se produjo un líquido de mezcla que contiene un cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) y un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que cada valor de pH del líquido de reacción se ajustó a 3 en la preparación del cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B), y que se añadió adicionalmente sulfato de estaño y se mezcló adicionalmente en la producción del agente de tratamiento de conversión química, con el contenido resultante del elemento estaño que es 20 mg/L. La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. La Tabla 1 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 1 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo 13

Se produjo una mezcla líquida que contiene un cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) y un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que el valor de pH del líquido de reacción se ajustó a 3 en la preparación del cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B), y que el sulfato de estaño y el nitrato de magnesio se añadieron y mezclaron en la producción del

agente de tratamiento de conversión química, siendo el contenido resultante del elemento estaño de 20 mg/L y el contenido resultante del elemento magnesio de 1.000 mg/L. La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. La Tabla 1 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

- 5 Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 1 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo 14

- 10 El agente de tratamiento de conversión química que se obtuvo en el Ejemplo 4 pero se dejó durante 5 horas se empleó como agente de tratamiento de conversión química. Se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 1 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química, y similares.
- 15

Ejemplo 15

- El agente de tratamiento de conversión química que se obtuvo en el Ejemplo 4 pero se almacenó durante 3 meses se empleó como agente de tratamiento de conversión química. Se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 1 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química, y similares.
- 20

Ejemplo 16 a Ejemplo 21

- Se prepararon agentes de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que el contenido de cada elemento en cada uno de los agentes de tratamiento de conversión química se estableció como se muestra en la Tabla 1. Luego, los tratamientos de superficie se realizaron sobre sustratos metálicos empleando el mismo método que en el Ejemplo 4, excepto que se usaron los agentes de tratamiento de conversión química así obtenidos. Por lo tanto, se formaron películas de recubrimiento por conversión química sobre las superficies de los sustratos metálicos. La Tabla 1 muestra las condiciones en los tratamientos de conversión química.
- 25
- 30

Tabla 1

	Contenido (mg/L) de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química						Valor de pH del agente de tratamiento de conversión química	Clases de agentes de acoplamiento de silano		Relación de masa [(A)/(B)] de agentes de acoplamiento de silano	Valor de pH de la solución de reacción en condensación	Condiciones del tratamiento de conversión química	
	Zr	Al	F	Iones F libres	Otros elementos	Total de agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) (incluyendo cocondensados)		(A)	(B)			Temperatura (°C)	Tiempo (segundos)
Ejemplo 1	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	10,5	42	90
Ejemplo 2	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	7	42	90
Ejemplo 3	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 4	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	1	42	90
Ejemplo 5	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 6	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 7	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 8	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ej. Comp. 10	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ej. Comp. 11	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 11	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 12	250	100	522,5	10	Sn: 20	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 13	250	100	522,5	5	Mg: 1.000, Sn: 20	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90

Ejemplo 14	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 15	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 16	250	100	522,5	12	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 17	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 18	250	100	522,5	20	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 19	250	100	522,5	5	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 20	250	100	522,5	10	-	200	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ejemplo 21	250	100	522,5	10	-	1.000	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90

Ejemplo Comparativo 1

Primero, se produjo una mezcla líquida que contenía un condensado del agente de acoplamiento de silano (A) de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que solo se usó el agente de acoplamiento de silano (A) en lugar de la mezcla obtenida mezclando el agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) en la preparación del cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B). La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. A continuación, se produjo un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó la mezcla líquida que contiene el condensado del agente de acoplamiento de silano (A) en lugar de la mezcla líquida que contiene el cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B). La Tabla 2 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 2 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo Comparativo 2

Se produjo un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se añadió además sulfato de estaño y se mezcló en la producción del agente de tratamiento de conversión química, siendo el contenido resultante del elemento estaño de 20 mg/L. La Tabla 2 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 2 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo Comparativo 3

Se produjo un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 1, excepto que se añadieron y se mezclaron adicionalmente sulfato de estaño y nitrato de magnesio en la producción del agente de tratamiento de conversión química, siendo el contenido resultante del elemento estaño de 20 mg/L y el contenido resultante del elemento magnesio de 1.000 mg/L. La Tabla 2 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 2 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo Comparativo 4

En primer lugar, se produjo una mezcla líquida que contiene un condensado del agente de acoplamiento de silano (B) de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que solo se usó el agente de acoplamiento de silano (B) en lugar de la mezcla obtenida mezclando el agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) en la preparación del cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B). La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. A continuación, se produjo un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó la mezcla líquida que contiene el condensado del agente de acoplamiento de silano (B) en lugar de la mezcla líquida que contiene el cocondensado del acoplamiento de silano agente (A) y el agente de acoplamiento de silano (B). La Tabla 2 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 2 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo Comparativo 5

Se produjo un líquido de mezcla que contiene un condensado de un agente de acoplamiento de silano (B) y un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 4, excepto que se usó el fenoxitrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM103", concentración efectiva: 100%) como agente de acoplamiento de silano (B) en lugar de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM303"). La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. La Tabla 2 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 2 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo Comparativo 6

Se produjo un líquido de mezcla que contiene un cocondensado de agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) y un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que 3-glicidoxipropilmetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM403", concentración efectiva: 100%) se usó como el agente de acoplamiento de silano (B) en lugar de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM303"). La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. La Tabla 2 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 2 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo Comparativo 7

Se produjo un líquido de mezcla que contiene un cocondensado de agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) y un agente de tratamiento de conversión química de la misma manera que en el Ejemplo 4, excepto que se usó el tetraetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBE04", concentración efectiva: 100%) como agente de acoplamiento de silano (B) en lugar de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "KBM303"); y que la relación de masa ((A):(B)) del agente de acoplamiento de silano (A) con respecto al agente de acoplamiento de silano (B) se ajustó a 5:5 en la preparación del cocondensado de los agentes de acoplamiento de silano (A) y (B). La relación de condensación del líquido de la mezcla fue del 60% o superior. La Tabla 2 muestra la concentración de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química así obtenido, el pH del agente de tratamiento de conversión química y similares.

Además, se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 2 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química.

Ejemplo Comparativo 8

El agente de tratamiento de conversión química que se obtuvo en el Ejemplo Comparativo 1 pero se dejó durante 5 horas se empleó como agente de tratamiento de conversión química. Se realizó un tratamiento superficial sobre un sustrato metálico empleando el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó el agente de tratamiento de conversión química así obtenido. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico. La Tabla 2 muestra las condiciones en el tratamiento de conversión química, y similares.

Ejemplo Comparativo 9

Se realizó un tratamiento de superficie sobre un sustrato metálico usando un agente de tratamiento de conversión química (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd bajo el nombre comercial de "SURFDINE SD-6350") que contiene fosfato de zinc como agente de tratamiento de conversión química de la siguiente manera. Específicamente, primero, un sustrato metálico que era el mismo que el utilizado en el Ejemplo 1, y se sometió al tratamiento desengrasante y se preparó el tratamiento de lavado con agua, y el sustrato metálico se sometió a un

- 5 acondicionamiento superficial por inmersión en un 0,3% mediante un acondicionador de superficie en masa (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd bajo el nombre comercial de "SURFFINE GL1") a temperatura ambiente durante 30 segundos. Posteriormente, el sustrato metálico tratado superficialmente se sometió a un tratamiento de inmersión en un agente de tratamiento de conversión química (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd bajo el nombre comercial de "SURFDINE SD-6350") que contiene fosfato de zinc bajo una condición de temperatura de 42°C durante 2 minutos. De este modo, se formó una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico.

Tabla 2

	Contenido mg/L de cada elemento en el agente de tratamiento de conversión química						Valor de pH del agente de tratamiento de conversión química	Clases de agentes de acoplamiento de silano		Relación de masa [(A)/(B)] de acoplamiento de silano	Valor de pH de la solución de reacción en condensación	Condiciones del tratamiento de conversión química	
	Zr	Al	F	Iones F libres	Otros elementos	Total de agentes de acoplamiento de silano (A) y (B) (incluyendo cocondensados)		(A)	(B)			Temperatura (°C)	Tiempo (segundos)
Ej. Comp. 1	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	-	-	10,5	42	90
Ej. Comp. 2	250	100	522,5	10	Sn: 20	500	4	KBM 603	-	-	10,5	42	90
Ej. Comp. 3	250	100	522,5	5	Mg: 1.000, Sn: 20	500	4	KBM 603	-	-	10,5	42	90
Ej. Comp. 4	250	100	522,5	10	-	500	4	-	KBM 303	-	3	42	90
Ej. Comp. 5	250	100	522,5	10	-	500	4	-	KBM 303	-	3	42	90
Ej. Comp. 6	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ej. Comp. 7	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	KBM 303	8/2	3	42	90
Ej. Comp. 8	250	100	522,5	10	-	500	4	KBM 603	-	-	10,5	42	90

Evaluación de las características de las películas de recubrimiento por conversión química formadas sobre sustratos metálicos en los Ejemplos 1 a 21 y Ejemplos Comparativos 1 a 11.

Medición del contenido (cantidad recubierta) de cada elemento en las películas de recubrimiento por conversión química

5 Los sustratos metálicos tratados por conversión química obtenidos en los Ejemplos 1 a 21 y en los Ejemplos Comparativos 1 a 8 y 10 y 11 (los sustratos metálicos sobre los que se formaron las películas de recubrimiento por conversión química) se sometieron cada uno a un tratamiento de lavado con agua de la película de recubrimiento y un tratamiento de secado descrito a continuación. Luego, se midió el contenido (mg/m²) de cada elemento de zirconio (Zr) y silicio (Si) en la película de recubrimiento formada en cada uno de los sustratos metálicos usando un
10 analizador de fluorescencia de rayos X (fabricado por Shimadzu Corporation bajo el nombre comercial de "XRF1700"). Obsérvese que, como el método para el tratamiento de lavado con agua, se empleó un método de tratamiento en el que el sustrato metálico se lavó con agua mediante un tratamiento de aspersión con agua del grifo durante 30 segundos, y se lavó adicionalmente con agua mediante un tratamiento por aspersión con agua sometida a intercambio iónico por 10 segundos. Como el método para el tratamiento de secado, se empleó un método en el
15 que, después del tratamiento de lavado con agua, se introdujo el sustrato metálico en un horno de secado eléctrico y se secó en una condición de temperatura de 80°C durante 5 minutos. La Tabla 3 muestra los resultados.

Ensayo de adhesión secundaria (SDT)

Se prepararon un sustrato de muestra (I) y un sustrato de muestra (II) usando cada uno de los sustratos metálicos tratados por conversión química obtenidos en los Ejemplos 1 a 21 y los Ejemplos Comparativos 1 a 11 (los sustratos metálicos sobre los que se formaron las películas de recubrimiento por conversión química) como se muestra a
20 continuación. Luego, se midió la adhesión secundaria de cada una de las películas de recubrimiento. Específicamente, primero, se formó un corte en X (los ángulos formados por las dos líneas en la "X": 30°, la longitud de cada línea individual: 100 mm) en cada sustrato de muestra, extendiéndose el corte desde una superficie del sustrato de la muestra hasta la superficie original del sustrato metálico. A continuación, se sumergió cada sustrato
25 de muestra en el que se formó el corte en una solución acuosa de NaCl al 5% en masa bajo una condición de temperatura de 50°C durante 480 horas. Posteriormente, después de la inmersión en la solución acuosa de NaCl, se lavó cada sustrato de muestra con agua y se secó al aire. Una cinta adhesiva (fabricada por Nichiban Co., Ltd. bajo el nombre comercial de "Lpack LP-24") se unió fuertemente a la parte cortada, y luego la cinta adhesiva se despegó rápidamente. Luego, se midió la magnitud del ancho máximo de la película de recubrimiento adherida a cada cinta
30 adhesiva despegada. La Tabla 3 muestra los resultados.

Producción de sustratos de muestra (I)

Utilizando cada uno de los sustratos metálicos tratados por conversión química obtenidos en los Ejemplos 1 a 21 y los Ejemplos Comparativos 1 a 11 (los sustratos metálicos sobre los que se formaron las películas de recubrimiento por conversión química), se formó una película de recubrimiento por electrodeposición en la película de
35 recubrimiento por conversión del sustrato metálico como se muestra a continuación. Por lo tanto, se produjo cada uno de los sustratos de muestra (I). Específicamente, primero, se lavó el sustrato metálico tratado por conversión química con agua mediante un tratamiento de aspersión con agua corriente durante 30 segundos, y posteriormente se lavó con agua mediante un tratamiento de aspersión con agua sometida a intercambio iónico durante 10 segundos. A continuación, después del tratamiento de lavado con agua, se formó una película de recubrimiento por
40 electrodeposición sobre el sustrato metálico en estado húmedo utilizando un material de recubrimiento por electrodeposición catiónica (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd bajo el nombre comercial de "POWERNICS 110"). Obsérvese que la película de recubrimiento por electrodeposición así formada tenía un espesor de película (un espesor de película seca después de la electrodeposición) de 20 µm. Luego, el sustrato metálico sobre el que se formó la película de recubrimiento por electrodeposición se coció medio calentamiento a 170°C durante 20 minutos.
45 De este modo, se produjo el sustrato de muestra (I).

Producción de los sustratos de muestra (II)

Se formó una película de recubrimiento por electrodeposición y se coció sobre cada uno de los sustratos metálicos tratados por conversión química obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos de la misma manera que en el método para producir el sustrato de muestra (I) excepto que, en la cocción del sustrato metálico sobre el que se
50 formó la película de recubrimiento por electrodeposición, la condición de temperatura se cambió de 170°C a 160°C, y el tiempo de cocción se cambió de 20 minutos a 10 minutos. De este modo, se produjo cada uno de los sustratos de muestra (II).

ES 2 646 760 T3

[Tabla 3]

	Contenido de cada elemento en la película de recubrimiento (Unidad: mg/m ²)		Adhesión secundaria (SDT) (Unidad: mm)	
	Zr	Si	Sustrato de muestra (I) [Cocción a alta temperatura]	Sustrato de muestra (II) [Cocción a baja temperatura]
Ejemplo 1	37,7	7,0	0,0	0,0
Ejemplo 2	43,6	4,7	0,6	0,0
Ejemplo 3	51,4	4,9	0,0	0,0
Ejemplo 4	33,6	6,1	0,0	0,0
Ejemplo 5	45,6	5,1	0,7	0,8
Ejemplo 6	46,5	6,7	1,6	0,0
Ejemplo 7	47,1	6,2	0,8	0,9
Ejemplo 8	42,1	4,6	0,7	1,1
Ej. Comp.10	66,0	9,9	0,0	1,1
Ej. Comp.11	40,8	4,0	0,0	1,6
Ejemplo 11	39,7	4,0	0,8	0,0
Ejemplo 12	39,3	7,2	0,0	0,0
Ejemplo 13	58,9	7,1	0,0	0,0
Ejemplo 14	32,6	4,5	1,2	-
Ejemplo 15	33,6	6,1	0,0	0,0
Ejemplo 16	45,2	6,9	0,0	0,0
Ejemplo 17	23,1	6,5	0,0	0,0
Ejemplo 18	27,1	5,9	0,8	0,8
Ejemplo 19	43,9	6,8	0,0	0,0
Ejemplo 20	34,5	5,8	0,5	0,4
Ejemplo 21	30,1	7,3	0,0	0,0
Ej. Comp. 1	42,3	4,8	2,2	2,7
Ej. Comp. 2	29,9	4,5	2,2	5,6
Ej. Comp. 3	57,4	4,2	0,0	5,4

ES 2 646 760 T3

Ej. Comp. 4	79,5	0,0	14,2	9,5
Ej. Comp. 5	80,8	0,6	8,8	3,2
Ej. Comp. 6	30,9	6,7	4,4	6,3
Ej. Comp. 7	26,7	5,6	6,3	8,3
Ej. Comp. 8	45,0	2,2	8,8	-
Ej. Comp. 9	No determinado (se usó fosfato de zinc)		1,7	5,5

5 Como es evidente a partir de los resultados mostrados en la Tabla 3, se puede entender que las películas de recubrimiento por conversión química se formaron con suficientes cantidades recubiertas en los casos (Ejemplos 1 a 21) en los que las películas de recubrimiento por conversión química del tratamiento por conversión química se formaron sobre las superficies de los sustratos metálicos utilizando los agentes de tratamiento de conversión química de la presente invención. Además, en los casos (Ejemplos 1 a 21) en los que las películas de recubrimiento por conversión química se formaron sobre las superficies de los sustratos metálicos utilizando los agentes de tratamiento de conversión química de la presente invención, el ancho máximo del material de recubrimiento adherido a la cinta adhesiva despegada fue de 1,6 o menos en cada uno de los casos en los que se coció la película de recubrimiento a 170°C (la condición de producción para los sustratos de muestra (I)) y donde la película de recubrimiento se coció a 160°C (las condición de producción para los sustratos de muestra (II)). Por lo tanto, se encontró que las películas de recubrimiento formadas por conversión química tenían niveles extremadamente altos de adherencias de la película de recubrimiento. Además, también cuando se usaron los agentes de tratamiento de conversión química obtenidos en los Ejemplos 14 y 15, los resultados del SDT fueron suficientemente altos. Por lo tanto, se ha encontrado que el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención también es excelente en estabilidad durante el almacenamiento.

Aplicabilidad industrial

20 Como se describió anteriormente, la presente invención hace posible proporcionar un agente de tratamiento de conversión química para el tratamiento superficial de un sustrato metálico, siendo el agente de tratamiento de conversión química capaz de impartir un nivel suficientemente alto de adhesión de película de recubrimiento, y proporcionar un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico usando el tratamiento de conversión química. Por lo tanto, el agente de tratamiento de conversión química de la presente invención es especialmente útil como agente de tratamiento de conversión química utilizado para un tratamiento de conversión química en superficies de paneles exteriores de vehículos no recubiertos, tales como carrocerías de automóviles y carrocerías de vehículos de dos ruedas, diversas partes, superficies externas de contenedores y sustratos metálicos para ser sometidos a tratamientos de recubrimiento tales como recubrimiento de bobinas.

REIVINDICACIONES

1. Un agente de tratamiento de conversión química que usa agua como disolvente para tratamiento superficial de un sustrato metálico, que comprende:

al menos un elemento metálico (A) seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio;

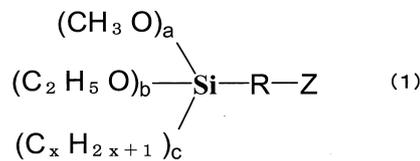
5 el elemento flúor; y

un cocondensado de un agente de acoplamiento de silano (A) y un agente de acoplamiento de silano (B), en donde

el agente de acoplamiento de silano (A) es un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo tri- o di-alcóxido de silano y un grupo amino, y

10 el agente de acoplamiento de silano (B) es un agente de acoplamiento de silano representado por la siguiente fórmula general (1):

Compuesto químico 1



[en la fórmula,

15 R representa uno seleccionado del grupo que consiste en grupos alqueno que tienen de 1 a 5 átomos de carbono, grupos alquenoxi que tienen de 1 a 5 átomos de carbono y un átomo de oxígeno,

Z representa un grupo 3,4-epoxiciclohexilo,

a, b y c representan cada uno un número entero de 0 a 3, siempre que una suma de a, b y c sea 3, y una suma de a y b sea de 2 a 3, y

x representa un número entero de 1 a 3],

20 donde el cocondensado del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) es un cocondensado obtenido polimerizando una mezcla del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) en una relación de masa ((A): (B)) que está en un intervalo de 1:9 a 18:1, en donde la mezcla del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) se introduce en un disolvente de base acuosa, y el líquido de reacción obtenido se somete a una condensación hidrolítica con una
 25 relación de condensación del 50% o superior y

en donde el elemento flúor está parcialmente presente como iones flúor libres en el agente de tratamiento de conversión química, y

un contenido de los iones flúor libres en el agente de tratamiento de conversión química es de 0,01 a 100 mg/L

2. El agente de tratamiento de conversión química de acuerdo con la reivindicación 1,

30 en el que el agente de acoplamiento de silano (A) comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en

3-aminopropiltrióxido de silano,

3-aminopropiltrietóxido de silano,

3-aminopropilmetildietóxido de silano,

3-aminopropilmetildietóxido de silano,

N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,

N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano,

N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriétoxosilano, y

N-(2-aminoetil)-3-aminopropildimetoxisilano.

- 5 3. El agente de tratamiento de conversión química de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además al menos un elemento metálico (B) seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, zinc, calcio, estroncio, indio, estaño, cobre y plata.
4. El agente de tratamiento de conversión química de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que un contenido del elemento metálico (A) es de 50 a 1.000 mg/L en términos del elemento.
- 10 5. El agente de tratamiento de conversión química de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que un contenido total del agente de acoplamiento de silano (A) y el agente de acoplamiento de silano (B) (incluido el cocondensado) es de 200 mg/L o más en términos de la concentración del contenido de sólidos.
- 15 6. Un método para el tratamiento superficial de un sustrato metálico, que comprende poner el agente de tratamiento de conversión química de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en contacto con una superficie de un sustrato metálico, para formar así una película de recubrimiento por conversión química sobre la superficie del sustrato metálico.