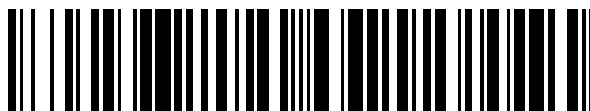


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 926**

51 Int. Cl.:

<b>C23C 22/82</b>	(2006.01)
<b>B05D 3/10</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/48</b>	(2006.01)
<b>C23C 28/00</b>	(2006.01)
<b>C25D 9/08</b>	(2006.01)
<b>C25D 13/20</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/73</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/83</b>	(2006.01)
<b>C23C 22/34</b>	(2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2007 PCT/JP2007/067537**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2017 WO08029925**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2007 E 07806969 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2067881**

54 Título: **Método de tratamiento superficial de metal base, material metálico tratado por el método de tratamiento superficial y método de recubrimiento del material metálico**

30 Prioridad:

**08.09.2006 JP 2006244872**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.03.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**INBE, TOSHIO;  
MAKINO, KAZUHIRO;  
KAMEDA, HIROSHI y  
FUTSUHARA, MASANOBU**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 659 926 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**

Método de tratamiento superficial de metal base, material metálico tratado por el método de tratamiento superficial y método de recubrimiento del material metálico.

Campo técnico

- 5 La presente invención se relaciona con un método de tratamiento superficial que se realiza antes del recubrimiento de electrodeposición catódica, un material metálico que se ha tratado mediante el método de tratamiento superficial, y un método de recubrimiento que usa el material metálico.

Antecedentes de la técnica

- 10 El recubrimiento de electrodeposición catódica puede aplicar una película de recubrimiento sobre partes finas de materiales de base metálica con curvas y partes de bolsa, formadas por placas metálicas de procesamiento de plegado, y también curvas plurales tales como partes de conexión entre placas metálicas. El recubrimiento de electrodeposición catódica también puede formar una película de recubrimiento de forma automática y continua, y por lo tanto, se ha aplicado ampliamente de forma práctica como un método de recubrimiento base para materiales de base metálicos de gran tamaño con varias curvas y partes de bolsa tales como carrocerías en particular. El recubrimiento de electrodeposición catódica se realiza sumergiendo un material que se va a recubrir en una composición de recubrimiento de electrodeposición catódica como un electrodo negativo y aplicando un voltaje al mismo.

- 20 Se deposita una película de recubrimiento en el proceso del recubrimiento de electrodeposición catódica mediante una reacción electroquímica de modo que un componente en la composición de recubrimiento por electrodeposición se desplaza a la superficie del material que se va a recubrir por cataforesis y se deposita una película de recubrimiento por electrodeposición catódica en la superficie del material que se va a recubrir. Dado que la película de recubrimiento depositada tiene una propiedad aislante, la resistencia eléctrica de la película de recubrimiento aumenta a medida que la deposición de la película de recubrimiento progresa en el proceso del recubrimiento de electrodeposición catódica y aumenta el espesor de la película de recubrimiento.

- 25 Como un resultado, la deposición de la película de recubrimiento disminuye en el sitio y la deposición de la película de recubrimiento comienza alternativamente en sitios no depositados. De esta forma, la película de recubrimiento se deposita secuencialmente en sitios no depositados para completar así la película de recubrimiento por electrodeposición sobre todo el material que se va a recubrir. La propiedad de formar una película de recubrimiento por electrodeposición continua a modo de que una película de recubrimiento aislante se deposite secuencialmente en sitios no depositados de un material base metálico de un material que se va a recubrir se denomina "uniformidad" en esta especificación.

- 35 El recubrimiento de electrodeposición catódica forma secuencialmente una película de recubrimiento aislante sobre la superficie de un material que se va a recubrir como se describió anteriormente, y por lo tanto, teóricamente tiene una uniformidad infinita y puede formar una película de recubrimiento uniforme en todas las partes de materiales que se va a recubrir.

- 40 Sin embargo, la uniformidad de la película de recubrimiento por electrodeposición tiende a degradarse considerablemente en los casos donde la resistencia eléctrica de la película de recubrimiento no aumenta por alguna razón incluso cuando la película de recubrimiento se deposita sobre la superficie del material que se va a recubrir. En consecuencia, la no uniformidad generada en el espesor de la película afecta significativamente la resistencia a la corrosión, etc.

- 45 Cuando la película de recubrimiento por electrodeposición catódica se aplica a materiales base metálicos, el tratamiento superficial se aplica típicamente con el fin de mejorar diversas propiedades tales como la resistencia a la corrosión y la adhesión del recubrimiento. Las composiciones de tratamiento superficiales en base a fosfato crómico, que se han empleado hasta ahora para el tratamiento superficial en vista de la mejora en la adhesión del recubrimiento y la resistencia a la corrosión, se han señalado recientemente por su impacto ambiental debido a las propiedades peligrosas del cromo. Por consiguiente, se han empleado composiciones de tratamiento superficial en base a fosfato de zinc como agente de tratamiento superficial que no contiene cromo (por ejemplo, véase el Documento de Patente 1).

- 50 Sin embargo, las composiciones de tratamiento superficiales en base a fosfato de zinc tienen un alto contenido de iones metálicos así como un alto contenido de ácido y exhiben una reactividad muy fuerte y, por lo tanto, son indeseables en vista de la economía y capacidad de trabajo tal como el tratamiento con aguas residuales costoso. Además, durante el tratamiento de conversión química del metal que usa agentes de tratamiento superficial en base a fosfato de zinc, se generan sales insolubles en agua y se separan como un depósito dentro de los baños de tratamiento de conversión química. Tal depósito se denomina "lodo" en general y es problemático en términos de un mayor coste de eliminación y disposición del lodo. Además, el ion fosfato posiblemente puede proporcionar una carga ambiental tal como el enriquecimiento de nutrientes de ríos y océanos. Además, el acondicionamiento de la superficie

es necesario para el tratamiento superficial mediante composiciones de tratamiento superficial en base a fosfato de cinc y es problemático en términos de procesos más largos de tratamiento superficial.

Las composiciones de tratamiento superficial que incluyen agentes de tratamiento superficial metálico de compuestos de zirconio y/o titanio se conocen públicamente como sustitutos de composiciones de tratamiento superficial en base a fosfato crómico o en base a fosfato de zinc.

Por ejemplo, el Documento de Patente 2 divulga un líquido acuoso para el tratamiento superficial para tratar superficies independientemente o al menos dos simultáneamente de materiales metálicos seleccionados de materiales de hierro, materiales de zinc, materiales de aluminio y materiales de magnesio, en los que el líquido de tratamiento superficial para la superficie metálica se caracteriza por contener al menos un compuesto seleccionado de compuestos de zirconio y compuestos de titanio en una cantidad de 5 ppm a 5000 ppm como el elemento metálico y también ion fluorado libre en una cantidad de 0.1 ppm a 100 ppm, y tiene un pH de 2 a 6. En concordancia con el líquido de tratamiento superficial, una película de tratamiento superficial con resistencia a la corrosión superior después del recubrimiento puede depositarse supuestamente en una superficie metálica de cada uno independientemente o de dos a cuatro simultáneamente de materiales de hierro, materiales de zinc, materiales de aluminio y materiales de magnesio que usan un baño de tratamiento que no contiene ningún componente ambiental dañino sin generar lodo, que ha sido imposible en la técnica anterior.

Además, el Documento de Patente 3 divulga un método de pretratamiento para recubrimiento para tratar un material que se va a tratar por un agente de tratamiento de conversión química para formar una película de conversión química, en la que el método de tratamiento previo para el recubrimiento se caracteriza porque el agente de tratamiento de conversión química contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio y hafnio; flúor, y al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano que contienen un grupo amino, hidrolizados de los mismos y polímeros de los mismos. De acuerdo con el método de tratamiento previo para recubrimiento, la carga ambiental puede ser menor debido a que no se usa agente de tratamiento en base a fosfato de zinc y se puede formar una película de conversión química con una adhesión superior de la película incluso sobre materiales base de hierro para los cuales el tratamiento previo ha sido hasta ahora inadecuado usando agentes de tratamiento de conversión química que contienen zirconio.

El Documento de Patente 4 divulga un método de pretratamiento para recubrimiento para formar una película de conversión química en la superficie de carrocerías de material que se va a tratar antes del recubrimiento por electrodeposición, en el que el método de tratamiento previo de recubrimiento se caracteriza por aplicar un tratamiento desengrasante y un tratamiento de limpieza a las carrocerías de automóviles, y aplicar un tratamiento de conversión química que usa un líquido de tratamiento de conversión química, seguido de calentamiento de las carrocerías de automóviles a la temperatura equivalente a la del líquido de electrodeposición durante el recubrimiento de electrodeposición. De acuerdo con el método de tratamiento previo para el recubrimiento, se puede mejorar supuestamente la uniformidad de electrodeposición y se puede mejorar la calidad de la película de recubrimiento.

El Documento de Patente 5 divulga un método de tratamiento previo de una superficie de aluminio o aleación del mismo antes de otro tratamiento de conversión química estable de prevención de la corrosión, preferiblemente, tratamiento con sal cromato, tratamiento de conversión química que no contiene cromo por un polímero orgánico reactivo y/o un compuesto de elementos de titanio, zirconio y/o hafnio, o tratamiento con fosfato mediante un baño de tratamiento de fosfato ácido que contiene zinc, en el que el método se caracteriza porque la superficie se pone en contacto con una solución acuosa de tratamiento que contiene un complejo fluoro de elementos de boro, silicio, titanio, zirconio o hafnio, cada uno independientemente o una mezcla de los mismos, en una cantidad de 100 mg/L a 4000 mg/L, preferiblemente de 200 mg/L a 2000 mg/L como la concentración de anión fluorado total y tiene un valor de pH de 0.3 a 3.5, preferiblemente de 1 a 3; y un método se divulga como una realización del mismo en el que la solución de tratamiento, que tiene una temperatura de 15°C a 60°C, se aplica a la superficie de aluminio mediante un proceso de atomización, inmersión o no enjuague, y la superficie de aluminio tratada es secada a una temperatura de 40°C a 85°C. De acuerdo con el método, supuestamente, la resistencia de contacto de la superficie metálica puede hacerse uniforme y la soldadura puede hacerse uniforme en la soldadura por resistencia.

El Documento de Patente 6 divulga un método de tratamiento previo para recubrir con un agente de recubrimiento de conversión química que comprende Ti/Zr/Hf y F, en el que el recubrimiento de conversión química tiene una concentración de F del 10% o menos sobre unen base a proporción de átomos y al menos una parte de la sustancia tratada es un material de hierro. Además, el agente de tratamiento de conversión química puede contener iones de Zn, Mg, Ca, Cu respectivamente, un compuesto que contiene silicio así como una resina en base a agua que tiene una fórmula específica que contiene un grupo isocianato y/o melamina, o, como alternativa a la misma, se puede usar una mezcla de una resina en base a agua que tiene una fórmula específica con un compuesto de isocianato y/o una resina de melamina o una adición de una resina de polivinilamina y/o polialilamina. En el único ejemplo que contiene resina, E14, se añaden 300 ppm de un isocianato y grupos amino que contienen resina en base a agua al agente de recubrimiento de conversión química, pero después de su aplicación, el recubrimiento no se secó y no hay indicación de calentamiento alguno. Además, el Documento de Patente 6 no muestra ninguna optimización para el recubrimiento de electrodeposición catódica sobre partes finas de materiales base metálicos con curvas y partes de bolsa.

[Documento de Patente 1] Patente Japonesa No. 3088623

[Documento de Patente 2] Solicitud de Patente No Examinada Japonesa, Primera Publicación No. 2004-190121

[Documento de Patente 3] Solicitud de Patente No Examinada Japonesa, Primera Publicación No. 2004-218070

[Documento de Patente 4] Solicitud de Patente No Examinada Japonesa, Primera Publicación No. 2006-183128

5 [Documento de Patente 5] Solicitud de Patente No Examinada Japonesa, Primera Publicación No. 08-510505

[Documento de Patente 6] Solicitud de Patente No Examinada Japonesa, Primera Publicación No. 2004-218072 A

Divulgación de la invención

Problemas que va a resolver por la invención

10 Sin embargo, en la composición de tratamiento superficial en base a zirconio del Documento de Patente 2, existe un problema en que la no uniformidad de la película de recubrimiento surge de tal manera que, dependiendo del tipo de material base metálico, la película de recubrimiento no puede formarse uniformemente en el recubrimiento de electrodeposición catódica después del tratamiento superficial. También existe el problema de que la película uniforme se puede formar con moderación en placa de acero SPC, placa de acero de alta tensión, etc. con mayor contenido de silicio y la resistencia a la corrosión es inferior a la del fosfato de zinc. Cuando la película de recubrimiento no puede formarse uniformemente, el efecto del recubrimiento de electrodeposición no se puede obtener en los sitios donde la película de recubrimiento no se forma suficientemente, lo que provoca la degradación de la resistencia a la corrosión, etc.

20 Por otro lado, aunque la cantidad de película de recubrimiento puede aumentarse sobre toda la superficie del material base metálico aumentando el voltaje, no es deseable en vista del coste. Además, hay un problema de apariencia inferior debido a agujeros o cráteres. La razón es que es probable que se produzca descarga de chispa en hidrógeno gaseoso ya que el voltaje de descarga del hidrógeno gaseoso generado en el lado del material que se va a recubrir durante el recubrimiento de electrodeposición catódica es menor en la placa de acero galvanizado que en la placa de acero de hierro.

25 Además, el método de tratamiento previo de recubrimiento del Documento de Patente 3 no define el proceso de recubrimiento y tampoco divulga o sugiere el problema con respecto a la resistencia a la corrosión y la uniformidad de electrodeposición que usa una película de conversión química sola, aunque se divulga un método de tratamiento de recubrimiento con menos carga ambiental y que es capaz de tratar todos los metales tales como hierro, zinc y aluminio con un agente de tratamiento de conversión química.

30 Además, en la invención descrita en el Documento de Patente 4, la temperatura para calentar las carrocerías de automóviles permanece dentro del nivel de material de recubrimiento de electrodeposición en el nivel más alto y es específicamente 25°C a 35°C. El Documento de Patente 4 no divulga ni sugiere el tratamiento térmico de las carrocerías de automóviles a temperaturas superiores a esta temperatura.

35 Además, el método descrito en el Documento de Patente 5 se relaciona con un método llevado a cabo como un tratamiento previo de la soldadura y es fundamentalmente diferente del tratamiento de conversión química llevado a cabo como un tratamiento previo del recubrimiento por electrodeposición. Por consiguiente, el método descrito en el Documento de Patente 5 no proporciona ninguna sugerencia con respecto a la mejora de la uniformidad de una película de recubrimiento por electrodeposición.

40 La presente invención se ha realizado en vista de los problemas descritos anteriormente. Es un objetivo de la presente invención proporcionar un método de recubrimiento para un material base metálico con una uniformidad superior y un método de tratamiento superficial que se realiza antes del recubrimiento por electrodeposición catódica, en el que el método de tratamiento superficial puede mejorar la uniformidad de una película de recubrimiento por electrodeposición catódica.

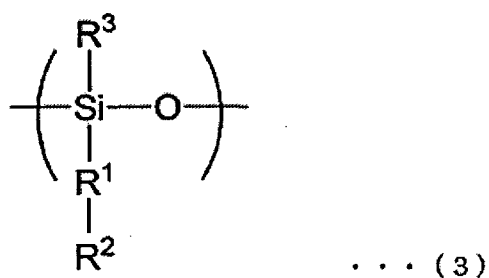
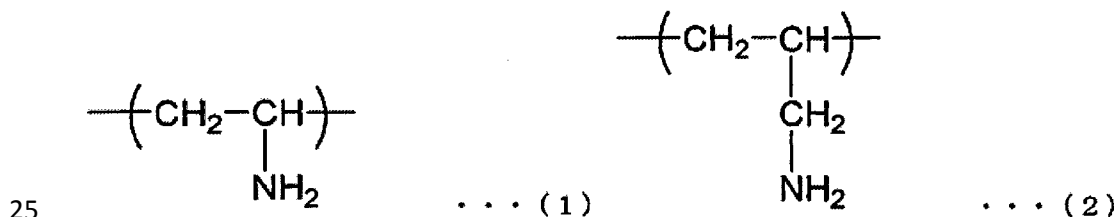
Medios para resolver los problemas

45 Los presentes inventores han encontrado el problema de que cuando se usan composiciones de tratamiento superficial metálicas en base a zirconio y en base a titanio para materiales base metálicos, no se puede formar una película de recubrimiento uniformemente durante el posterior recubrimiento por electrodeposición catódica, es decir, la uniformidad se degrada. El problema descrito anteriormente fue notable cuando se usó para materiales base metálicos de tipo hierro, tales como placas de acero SPC. Los presentes inventores han investigado a fondo en base a este conocimiento. Como un resultado, se ha descubierto que la disminución de la uniformidad se debe principalmente al hecho de que la resistividad de la película de la película de conversión química es considerablemente inferior a la de la película de recubrimiento convencional en base a fosfato de zinc y adicionalmente al hecho de que los componentes de la propia película de conversión química se eluyen durante el recubrimiento por electrodeposición catódica y luego la sustancia soluble penetra en la película de recubrimiento por electrodeposición para efectuar una influencia electrolítica y además para disminuir la resistividad de la película de la película de recubrimiento por electrodeposición.

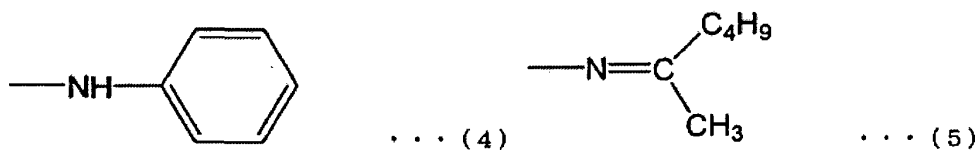
A continuación, los presentes inventores han descubierto, en el tratamiento superficial para formar una película de conversión química sobre un material base metálico poniendo en contacto una composición de tratamiento superficial metálica que contiene iones de zirconio y/o ion de titanio y un agente impartidor de adhesivo, que la uniformidad de la película de recubrimiento por electrodeposición catódica se mejora usando el material metálico cuando

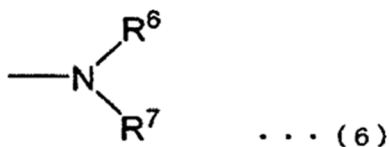
- 5 (a) el material base metálico, sobre el que se ha formado la película de conversión química, se trata para secar a una temperatura determinada durante un tiempo determinado,
- (b) el material base metálico, sobre el que se ha formado la película de conversión química, se trata con agua caliente a una temperatura determinada durante un tiempo determinado,
- (c) el material base metálico se trata superficialmente a cierta temperatura durante un cierto tiempo, o
- 10 (d) el material base metálico se trata mediante electrólisis catódica a una cierta densidad de corriente aplicada bajo un cierto voltaje aplicado durante el tratamiento superficial, logrando así la presente invención. Es decir, se evita la disminución en la resistividad de la película de la película de conversión química y, por lo tanto, se mejora la uniformidad de la película de recubrimiento por electrodeposición catódica mediante la realización del tratamiento descrito anteriormente.
- 15 Específicamente, la presente invención es la siguiente.

En un primer aspecto de la presente invención, un método de tratamiento superficial para mejorar la uniformidad de una película de recubrimiento por electrodeposición catódica, en el que el método de tratamiento superficial forma una película de conversión química sobre un material base metálico poniendo en contacto el material base metálico con una composición de tratamiento superficial metálica que comprende iones de zirconio y/o titanio y un agente que imparte adhesivo caracterizado por ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (A) compuesto que contiene silicio y (C) resina que imparte adhesivo, en el que la resina que imparte adhesivo es un compuesto de poliamina que comprende al menos una unidad constituyente representada por las fórmulas químicas (1), (2) y/o (3) mostradas a continuación, y la proporción de la cantidad total de iones de zirconio y/o de titanio a la masa del compuesto de poliamina es de 0.1 a 100, y en el que



30 en la fórmula química (3), R<sup>1</sup> es un grupo alquileo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un grupo sustituyente representado por las siguientes fórmulas químicas (4) a (6) que se muestran a continuación, y R<sup>3</sup> es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y,





5 en la fórmula química (6), R<sup>6</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo aminoalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, y R<sup>7</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo aminoalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, en el que el método de tratamiento superficial incluye un paso de tratamiento superficial por el cual la composición de tratamiento superficial metálica entra en contacto con el material base metálico, y un paso de tratamiento posterior de tratamiento térmico del material base metálico después del paso de tratamiento superficial, y en el que el proceso posterior al tratamiento es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (1) un proceso de tratamiento en seco del material base metálico bajo presión atmosférica o condiciones presurizadas a 60°C a 190°C durante al menos 30 segundos, y (2) un proceso de tratamiento térmico del material base metálico bajo presión atmosférica o condiciones presurizadas en agua caliente a 60°C a 120°C durante 2 segundos a 600 segundos, y en el que se aplica a continuación una película de recubrimiento por electrodeposición catódica en partes finas de los materiales base metálicos con curvas y partes de bolsas.

15 De acuerdo con un segundo aspecto, en el método de tratamiento superficial de acuerdo con el primer aspecto, el compuesto que contiene silicio (A) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en sílice, silicofluoruro, un compuesto de silicato soluble, ésteres de silicato, silicatos de alquilo y un agente de acoplamiento de silano.

20 De acuerdo con un tercer aspecto, en el método de tratamiento superficial de acuerdo con el segundo aspecto, el agente de acoplamiento de silano es aminosilano y/o un policondensado de hidrólisis del aminosilano, que tiene al menos un grupo amino en una molécula, la cantidad total de iones de zirconio y/o de titanio en la composición de tratamiento superficial metálica es 10 ppm a 10000 ppm en base al contenido de elementos metálicos, la cantidad total del aminosilano y/o policondensado de hidrólisis del aminosilano en la composición de tratamiento superficial metálica es 1 ppm a 2000 ppm en base al contenido de elementos de silicio, y la proporción de la cantidad total de elementos de zirconio y/o titanio a la cantidad total de elemento de silicio contenido en el aminosilano y/o policondensado de hidrólisis del aminosilano es 0.5 a 500.

25 El término "en base al contenido de elementos metálicos" se refiere a la cantidad de un elemento metálico objetivo calculada multiplicando un factor de conversión del elemento metálico (factor para convertir una cantidad de compuesto metálico en una cantidad de elemento metálico, específicamente, un valor de masa atómica del elemento metálico del compuesto metálico dividido por la masa molecular del compuesto metálico) por la cantidad del compuesto metálico. Por ejemplo, la concentración de zirconio en base al contenido de elementos metálicos se calcula como 44 ppm a partir de 100X(91/205) en el caso de 100 ppm de un ion complejo ZrF<sub>6</sub><sup>2-</sup> (masa molecular: 205).

30 Además, el término "en base a contenido de elementos de silicio" se refiere a la cantidad de elemento metálico de silicio objetivo calculado multiplicando un factor de conversión del elemento de silicio (factor para convertir una cantidad de compuesto de silicio en una cantidad de elemento de silicio, específicamente, un valor de una masa atómica de elemento de silicio del compuesto de silicio dividido por la masa molecular del compuesto de silicio) por la cantidad del compuesto de silicio. Por ejemplo, la concentración en base al contenido de elementos de silicio se calcula como 16 ppm a partir de 100X(28/79) en el caso de 100 ppm de aminopropiltrimetoxisilano (masa molecular: 179). Además, en base a una concentración de 100 ppm de elemento de silicio, la concentración de aminopropiltrimetoxisilano puede calcularse como 639 ppm a partir de 100/(28/179).

40 Además, el término "cantidad total" indica un total de las cantidades completas de los compuestos que existen en la composición de tratamiento superficial metálica, que incluye casos donde cualquiera de las cantidades de los compuestos es cero.

De acuerdo con un cuarto aspecto, en el método de tratamiento superficial de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos primero a tercero, la composición de tratamiento superficial metálica comprende adicionalmente (B) ion metálico que imparte adhesivo, que es al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en magnesio, zinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, plata y estaño.

45 De acuerdo con un quinto aspecto, en el método de tratamiento superficial de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos primero a cuarto, la composición de tratamiento superficial metálica comprende adicionalmente resina que imparte adhesivo (C), que es al menos una seleccionada del grupo que consiste en un compuesto de isocianato bloqueado y una resina de melamina.

50 De acuerdo con un sexto aspecto, en el método de tratamiento superficial de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos primero a quinto, la composición de tratamiento superficial metálica tiene un pH de 1.5 a 6.5.

De acuerdo con un séptimo aspecto, en el método de tratamiento superficial de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos primero a sexto, la composición de tratamiento superficial metálica contiene además al menos un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, persulfato,

ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido bromático, ácido clórico, peróxido de hidrógeno,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , y sal respectiva de cada uno de los mismos.

5 De acuerdo con un octavo aspecto, en el método de tratamiento superficial de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos primero a séptimo, la composición de tratamiento superficial metálica contiene además al menos un tipo de agente estabilizante seleccionado del grupo que consiste en un compuesto de ácido hidroxí, un compuesto de aminoácido, un compuesto de ácido aminocarboxílico, un compuesto de ácido aromático, un compuesto de ácido sulfónico y un anión polivalente.

En un noveno aspecto de la presente invención, se obtiene un material metálico tratando un material base metálico con el método de tratamiento superficial de acuerdo con uno cualquiera de los aspectos primero a undécimo.

## 10 Efectos de la invención

De acuerdo con la presente invención,

15 (a) la película de conversión química se forma sobre el material base metálico y luego se seca con calor a cierta temperatura durante un tiempo determinado, por lo tanto, sustancias solubles (óxidos de metal o componentes de iones), que normalmente se eluyen durante la electrodeposición catódica para causar degradación de la uniformidad del material de recubrimiento por electrodeposición debido a la disminución de la resistividad eléctrica de la película de recubrimiento por electrodeposición, estabilizar en la película de conversión química y mejorar la uniformidad por electrodeposición sin disminuir la resistividad de la película de conversión química;

20 (b) la película de conversión química se forma sobre el material base metálico y luego el tratamiento se realiza en agua caliente a cierta temperatura durante un tiempo determinado, por lo tanto, las sustancias solubles se estabilizan en la película de conversión química y la resistividad de la película de la película de conversión química no disminuye, por lo tanto, se mejora la uniformidad de la electrodeposición;

25 (c) el tratamiento superficial metálico se realiza a cierta temperatura durante cierto tiempo usando la composición de tratamiento superficial metálica, por lo tanto, es poco probable que se formen las sustancias solubles en la película de conversión química y la resistividad de la película de la película de conversión química no disminuye, por lo tanto, se mejora la uniformidad de la electrodeposición; y

(d) el tratamiento electrolítico catódico se realiza en el material base metálico bajo un cierto voltaje aplicado a una cierta densidad de corriente aplicada durante el tratamiento superficial, por lo tanto, es poco probable que se formen las sustancias solubles en la película de conversión química y la resistividad de la película de la película de conversión química no disminuye, por lo tanto, se mejora la uniformidad de la electrodeposición.

## 30 Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una vista en perspectiva que muestra a manera de ejemplo una caja usada cuando se evalúa la uniformidad; y

La FIG. 2 es una vista que muestra esquemáticamente la evaluación de la uniformidad.

Modo preferido para llevar a cabo la invención

35 Las realizaciones de la presente invención se explican en detalle a continuación.

Primera Realización

La primera realización de la presente invención se explica en detalle.

Método de tratamiento superficial

40 En esta realización, el método de tratamiento superficial del material base metálico consiste en un paso de tratamiento superficial en el que la composición de tratamiento superficial metálica, que contiene iones de zirconio y/o titanio y un agente que imparte adhesivo, entra en contacto con el material base metálico para formar una película de conversión química y un paso de calentamiento/secado en el que el material base metálico sobre el que se ha formado la película de conversión química se calienta y seca.

Paso del tratamiento superficial

45 En el paso de tratamiento superficial de acuerdo con esta realización, la composición de tratamiento superficial metálica, que contiene iones de zirconio y/o titanio y un agente que imparte adhesivo, se pone en contacto con la superficie del material base metálico que forma así una película de conversión química en la misma. El método para formar una película de conversión química no está particularmente limitado y puede realizarse poniendo en contacto un líquido de tratamiento superficial, que contiene la composición de tratamiento superficial metálica descrita más  
50 adelante, con el material base metálico. Los ejemplos del método para formar una película de conversión química

incluyen métodos de inmersión, métodos de atomización, métodos de recubrimiento con rodillo, métodos de tratamiento en flujo, etc.

- 5 La temperatura de tratamiento en el paso de tratamiento superficial está preferiblemente dentro del intervalo de 20°C a 70°C, más preferiblemente dentro del intervalo de 30°C a 50°C. Una temperatura inferior a 20°C puede provocar una formación insuficiente de la película y ser indeseable, ya que los refrigeradores, etc. son necesarios para controlar la temperatura durante la temporada de verano, y una temperatura superior a 70°C no es particularmente efectiva y no es más que económicamente desventajoso.

- 10 El tiempo de tratamiento en el paso de tratamiento superficial está preferiblemente dentro del intervalo de 2 segundos a 1100 segundos, más preferiblemente dentro del intervalo de 30 segundos a 120 segundos. Un tiempo de tratamiento por debajo de 2 segundos es indeseable ya que la película no se puede obtener en una cantidad suficiente y no es deseable un tiempo de tratamiento superior a 1100 segundos ya que no se puede obtener un mayor efecto con un aumento en la cantidad de película.

Composición del tratamiento superficial metálica

- 15 La composición de tratamiento superficial metálica, capaz de usarse en el proceso para formar la película de conversión química, no está particularmente limitada siempre y cuando la composición contenga iones de zirconio y/o titanio, y preferiblemente, contenga iones de zirconio y/o titanio y el agente que imparte adhesivo como componentes esenciales, y un agente oxidante, un agente estabilizante, ion flúor y un compuesto de guanidina como un inhibidor orgánico como componentes opcionales.

- 20 Iones de zirconio y/o titanio

Los iones de zirconio y/o titanio, contenidos en la composición de tratamiento superficial metálica, son un componente para formar la película de conversión química. La resistencia a la corrosión y la resistencia a la abrasión del material metálico pueden mejorarse formando la película de conversión química, que contiene los elementos de zirconio y/o titanio, sobre el material metálico.

- 25 Cuando el tratamiento superficial se lleva a cabo para el material metálico mediante la composición de tratamiento de superficial metálica que contiene iones de zirconio y/o titanio de acuerdo con esta realización, se produce una reacción de disolución para el metal que constituye el material metálico. Cuando se produce la reacción de disolución de metal en el caso de la composición de tratamiento superficial metálica que contiene un fluoruro de zirconio y/o titanio, el ion metálico, que se ha disuelto en la composición de tratamiento superficial metálica, saca el flúor de  $ZrF_6^{2-}$  y/o  $TiF_6^{2-}$  y el pH aumenta en la interfaz, que genera de este modo un hidróxido u óxido de zirconio y/o titanio. Y se cree que el hidróxido u óxido de zirconio y/o titanio se deposita en la superficie del material metálico. La composición de tratamiento superficial metálico de acuerdo con esta realización es un agente de tratamiento de conversión química reactiva, y por lo tanto, puede usarse para el tratamiento de inmersión de materiales metálicos que tienen formas complejas. Además, dado que se puede obtener una película de conversión química que se adhiere firmemente al material metálico a través de una reacción química, se puede llevar a cabo un lavado con agua después del tratamiento.

El compuesto de zirconio no está particularmente limitado; ejemplos de los mismos incluyen ácido fluorocirconico, fluorocirconatos tales como fluorocirconato de potasio y fluorocirconato de amonio; fluoruro de zirconio, óxido de zirconio, coloide de óxido de zirconio, nitrato de circonilo y carbonato de zirconio.

- 40 El compuesto de titanio no está particularmente limitado; ejemplos de los mismos incluyen ácido fluorotitanico, fluorotitanatos tales como fluorotitanato de potasio y fluorotitanato de amonio; fluoruro de titanio, óxido de titanio y alcóxidos de titanio.

Cantidad de iones de zirconio y/o titanio

- 45 La cantidad total de iones de zirconio y/o titanio en la composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización está preferiblemente dentro del intervalo de 10 ppm a 10000 ppm en base al contenido de elementos metálicos, más preferiblemente dentro del intervalo de 50 ppm a 5000 ppm. Cuando la cantidad está por debajo de 10 ppm, una película suficiente puede no ser obtenida en el material base metálico, por otro lado, cuando la cantidad es superior a 10000 ppm, es económicamente desventajoso ya que no se puede esperar ningún efecto adicional.

Agente que imparte adhesivo

- 50 El agente que imparte adhesivo, incluido en la composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización, es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en (A) un compuesto que contiene silicio y (C) una resina que imparte adhesivo, que es un compuesto de poliamina que comprende al menos una unidad constitutiva representada por las fórmulas químicas (1), (2) y/o (3) mostradas arriba. La adhesión del recubrimiento y la resistencia a la corrosión después del recubrimiento se pueden mejorar notablemente al incluir estos compuestos.



## (A) Compuesto que contiene silicio

El compuesto que contiene silicio (A) no está particularmente limitado; los ejemplos de los mismos incluyen sílices tales como sílice dispersable en agua, silicofluoruros tales como ácido hidrofluosilícico, hexafluorosilicato de amonio y silicofluoruro de sodio; compuestos de silicato solubles en agua tales como silicato de sodio, silicato de potasio y silicato de litio; ésteres de silicato; silicatos de alquilo tales como silicato de dietilo; y agentes de acoplamiento de silano. La cantidad del compuesto que contiene silicio en la composición de tratamiento superficial metálica es preferiblemente 1 ppm a 5000 ppm, más preferiblemente 20 ppm a 2000 ppm. Una cantidad del compuesto que contiene silicio por debajo de 1 ppm no es deseable ya que la resistencia a la corrosión de la película de conversión química resultante se degrada. Una cantidad por encima de 5000 ppm es económicamente desfavorable ya que no se puede esperar ningún efecto adicional y también posiblemente puede deteriorar la adhesión después del recubrimiento.

## Sílice

La sílice no está particularmente limitada, y la sílice dispersable en agua puede usarse preferiblemente debido a una mayor capacidad de dispersión en la composición de tratamiento superficial metálica. La sílice dispersable en agua no está particularmente limitada; los ejemplos de los mismos incluyen sílice en forma de esfera, sílice en forma de cadena, sílice modificada con aluminio, etc. que contienen cantidades menores de impurezas tales como sodio. La sílice en forma de esfera no está particularmente limitada; ejemplos de los mismos incluyen sílices coloidales tales como Snowtex N, Snowtex O, Snowtex OXS, Snowtex UP, Snowtex XS, Snowtex AK, Snowtex OUP, Snowtex C y Snowtex OL (cada nombre comercial, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.) y sílices vaporizados como Aerosol (nombre comercial, fabricado por Japan Aerosol Co.). La sílice en forma de cadena no está particularmente limitada; ejemplos de los mismos incluyen soles de sílice tales como Snowtex PS-M, Snowtex PS-MO, y Snowtex PS-SO (cada nombre comercial, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.). La sílice modificada con aluminio puede ser soles de sílice comercialmente disponibles tales como Adelite AT-20A (nombre comercial, fabricada por Asahi Denka Kogyo Co.). Los compuestos que contienen silicio pueden usarse solos, pero pueden exhibir un efecto excelente cuando se usan en combinación con el adhesivo (B) que imparte ion metálico y/o el adhesivo (C) que imparte resina.

## Agente de acoplamiento de silano

El agente de acoplamiento de silano es particularmente preferiblemente aminosilanos que tienen al menos un grupo amino por una molécula. El amino silano puede ser cualquier policondensado de hidrólisis que contiene un monómero o dímero, y se prefiere el policondensado de hidrólisis de aminosilanos ya que se puede lavar con agua antes del recubrimiento de electrodeposición catódica.

## Aminosilano

Se cree que los aminosilanos que tienen al menos un grupo amino por una molécula contribuyen a mejorar la adhesión cuando se incorporan en la película de conversión química debido a la presencia de un grupo amino. Los ejemplos específicos de los aminosilanos que tienen al menos un grupo amino por molécula incluyen N-(2-aminoetil)-3-aminopropil metildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil trietoxisilano, 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetilbutilidene)propilamina, N-fenil-3-aminopropil trimetoxisilano, e hidrocloreuro de N-(vinilbenzil)-2-aminoetil-3-aminopropil trimetoxisilano. Estos compuestos mejoran la resistencia a la corrosión después del recubrimiento ya que son excelentes en la adsorción a materiales base metálicos y en la adhesión a películas de recubrimiento por electrodeposición. Los agentes de acoplamiento de silano comercialmente disponibles que contienen un grupo amino son utilizables, tales como KBM-403, KBM-602, KBM-603, KBE-603, KBM-903, KBE-903, KBE-9103, KBM-573, KBP-90 (cada nombre comercial, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co.) y XS1003 (nombre comercial, fabricado por Chisso Co.).

## 45 Policondensado de hidrólisis de aminosilano

La composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización puede contener un policondensado de hidrólisis de aminosilano. El policondensado de hidrólisis de aminosilano puede mejorar la adhesión tanto de la superficie del material base metálico como de la película de recubrimiento formada posteriormente, ya que afecta a ambos. La masa molecular del policondensado de hidrólisis de aminosilano, que no está particularmente limitada, es preferiblemente mayor, ya que una masa molecular más alta tiende a permitir una incorporación más fácil en el hidróxido u óxido de zirconio y/o titanio. Por lo tanto, se prefiere que el aminosilano se deje reaccionar bajo condiciones propicias para la hidrólisis y policondensación cuando el aminosilano experimenta la reacción de policondensación de hidrólisis. Las condiciones propicias para la hidrólisis y la policondensación son, por ejemplo, condiciones de reacción donde el solvente es un solvente acuoso que contiene catalizador tal como alcoholes y ácido acético, condiciones de reacción donde se combina un aminosilano para dar lugar a cocondensación en lugar de monocondensación como se describió anteriormente, y similares. Además, se puede obtener un policondensado de hidrólisis de masa molecular más alta y una rata de policondensación más alta bajo condiciones de mayor concentración de aminosilano. Específicamente, la policondensación se lleva a cabo preferiblemente dentro del intervalo de concentración de aminosilano de 5% en masa a 50% en masa.

Cantidad total de aminosilano y/o policondensado de hidrólisis de aminosilano

5 La cantidad total de aminosilano y/o policondensado de hidrólisis de aminosilano es preferiblemente 1 ppm a 2000 ppm en base al contenido de elementos de silicio, más preferiblemente 10 ppm a 200 ppm. Cuando la cantidad total está por debajo de 1 ppm, la adhesión disminuye, y cuando la cantidad total es superior a 2000 ppm, es económicamente desfavorable ya que no se puede esperar ningún efecto adicional.

Proporción de masa de elemento de zirconio y/o elemento de titanio a elemento de silicón contenida en aminosilano y/o policondensado de hidrólisis de aminosilano

10 La proporción de masa del elemento de zirconio y/o elemento de titanio contenido en la composición de tratamiento superficial metálica al elemento de silicón contenida en el aminosilano y/o policondensado de hidrólisis de aminosilano es preferiblemente 0.5 a 500. Cuando la proporción de masa es inferior a 0.5, la adherencia y la resistencia a la corrosión se degradan ya que se inhibe la formación de la película de conversión química por zirconio y/o titanio. Cuando la proporción de masa es superior a 500, la adhesión no puede confirmarse suficientemente ya que el aminosilano y/o el policondensado de la hidrólisis de aminosilano no se incorpora suficientemente en la película de conversión química.

15 (B) Adhesivo que imparte el ion de metal

20 La adhesión y la resistencia a la corrosión de la película de conversión química se pueden mejorar agregando adicionalmente, ion metálico que imparte adhesivo (B) a la composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización. El ion metálico que imparte adhesivo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en magnesio, zinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, plata y estaño. Entre estos, son preferibles los iones de aluminio y estaño ya que son capaces de mejorar la adhesión y la resistencia a la corrosión de la película de conversión química. La cantidad del ion metálico que imparte adhesivo es preferiblemente 1 ppm a 5000 ppm en la composición de tratamiento superficial metálica, más preferiblemente 20 ppm a 2000 ppm. Una cantidad por debajo de 1 ppm no es deseable ya que la resistencia a la corrosión puede degradarse en la película de conversión química resultante. Una cantidad por encima de 5000 ppm es desventajosa económicamente ya que no aparece ningún efecto adicional y la adhesión posterior al recubrimiento puede degradarse. Además, una cantidad por debajo de 20 ppm puede resultar en una adhesión insuficiente entre la película de conversión química y la película de recubrimiento, y con una cantidad por encima de 2000 ppm puede ser difícil depositar zirconio y/o titanio en la película de conversión química.

30 Además, el ion de estaño puede mejorar la uniformidad cuando el recubrimiento por electrodeposición catódica se realiza después de formar la película de conversión química usando la composición de tratamiento superficial metálica. El mecanismo para mejorar la uniformidad no es necesariamente claro, pero se considera de la siguiente manera.

35 Se considera que el ion de estaño apenas está influenciado por el estado de la superficie de la placa de acero en comparación con el ion de zirconio y/o el ion de titanio, por ejemplo, y la lata de estaño puede depositarse para formar una película incluso en las partes donde el ion de zirconio y/o el ion de titanio con moderación forma la película de conversión química, en consecuencia, el recubrimiento por electrodeposición se puede llevar a cabo con una uniformidad superior.

40 El ion de estaño, contenido en la composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización, es preferiblemente un catión divalente. El efecto deseado puede ser posiblemente inalcanzable para un ion de estaño que tenga una valencia diferente a esta valencia. La concentración del ion de estaño oscila preferiblemente entre 0.005 y 1 veces la cantidad total de ion de zirconio y/o ion de titanio. Cuando el valor está por debajo de 0.005, el efecto de la adición puede ser inalcanzable, y cuando el valor está por encima de 1, la deposición de zirconio y/o titanio puede ser difícil. Los límites superiores e inferiores preferibles de los mismos son, respectivamente, 0.02 y 0.2. A este respecto, la cantidad total de ion de zirconio y/o ion de titanio y el ion de estaño es preferiblemente al menos 15 ppm cuando se incluye el ion de estaño.

45 Además, el compuesto para suministrar el ion de estaño no está particularmente limitado; los ejemplos de los mismos incluyen sulfato de estaño, acetato de estaño, fluoruro de estaño, cloruro de estaño y nitrato de estaño. Estos compuestos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

(C) Adhesivo que imparte resina

50 La resina que imparte adhesivo (C) es un compuesto de poliamina. La adhesión de la película de recubrimiento puede mejorarse significativamente incluyendo estos compuestos. La cantidad de la resina que imparte adhesivo es preferiblemente 1 ppm a 5000 ppm en la composición de tratamiento superficial metálica, más preferiblemente de 20 ppm a 2000 ppm. Una cantidad por debajo de 1 ppm es indeseable ya que la resistencia a la corrosión se degrada en la película de conversión química resultante. Una cantidad por encima de 5000 ppm es desventajosa económicamente ya que no aparece ningún efecto adicional y la adhesión posterior al recubrimiento puede degradarse.

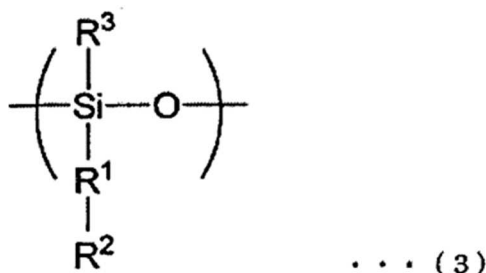
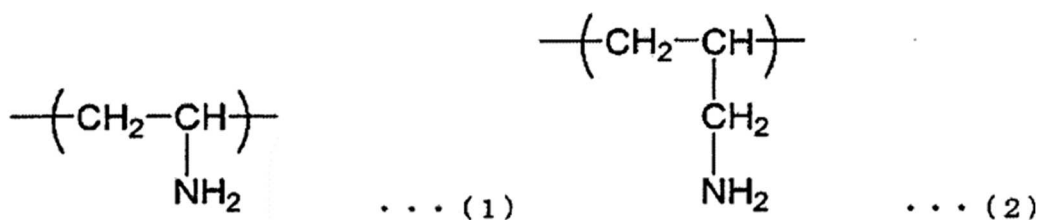
55

Compuesto de poliamina

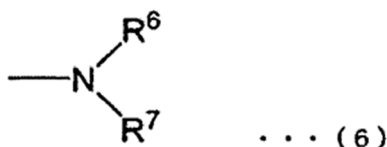
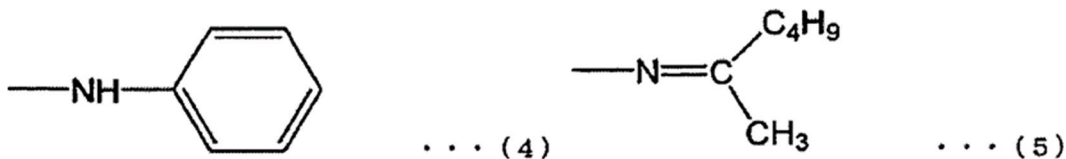
El compuesto de poliamina, contenido en la composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización, es un compuesto polimérico que tiene múltiples grupos amino (preferiblemente, grupo amino primario) por una molécula. El compuesto de poliamina, que contiene grupos amino, actúa tanto sobre la película de conversión química como sobre la película de recubrimiento formada posteriormente, por lo que se puede mejorar la adhesión de ambos. La masa molecular del compuesto de poliamina, que no está particularmente limitada, es preferiblemente de 150 a 500000, más preferiblemente de 5000 a 70000. Una masa molecular por debajo de 150 es indeseable ya que la película de conversión química con suficiente adhesión de la película no se puede obtener. Una masa molecular superior a 500000 posiblemente pueda inhibir la formación de la película.

Fórmula estructural del compuesto de poliamina

El compuesto de poliamina es el que tiene al menos parcialmente una de las unidades estructurales expresadas por las fórmulas químicas (1), (2) y (3) a continuación.



en la fórmula química (3), R<sup>1</sup> es un grupo alquileo que tiene 1 a 6 átomos de carbono; R<sup>2</sup> es un grupo sustituyente expresado por las fórmulas químicas (4) a (6); R<sup>3</sup> es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono.



en la fórmula química (6), R<sup>6</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo aminoalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono; y R<sup>7</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo aminoalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono.

Preferiblemente, el compuesto de poliamina es una resina de polivinilamina que consiste únicamente en la unidad estructural expresada por la fórmula química (1), una resina de polialilamina que consiste únicamente en la unidad estructural expresada por la fórmula química (2) o un polisiloxano que consiste únicamente en la unidad estructural expresada por la fórmula química (3), en vista del excelente efecto para mejorar la adhesión. Los ejemplos del polisiloxano incluyen policondensados de hidrólisis y sales de N-2-(aminoetil)-3-aminopropil metildimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropil trimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropil trietoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetil-butilideno)propilamina, N-fenil-3-aminopropil trimetoxisilano, N-(vinilbenzil)-2-aminoetil-3-aminopropil trimetoxisilano, y diversos organosiloxanos modificados que contienen grupos funcionales tales como un grupo amino en cadenas laterales. Los organosiloxanos modificados están disponibles en el mercado en Shin-Etsu Chemical Co., etc.

La resina de polivinilamina no está particularmente limitada, por ejemplo, se pueden usar resinas de polivinilamina comercialmente disponibles tales como PVAM-0595B (nombre comercial, fabricado por Mitsubishi Chemical Co.). La resina de polialilamina no está particularmente limitada, por ejemplo, se pueden usar las resinas de polialilamina comercialmente disponibles tales como PAA-01, PAA-10C, PAA-H-10C y PAA-D-41HC1 (cada nombre comercial, fabricado por Nitto Boseki Co.). El polisiloxano también puede estar comercialmente disponible. Además, se pueden usar juntas dos o más de una resina de polivinilamina, una resina de polialilamina y un polisiloxano.

La proporción de la masa del elemento de zirconio y/o elemento de titanio a la masa del compuesto de poliamina es preferiblemente de 0.1 a 100, más preferiblemente de 0.5 a 20. Cuando la proporción de masa es inferior a 0.1, no se puede obtener una adhesión y resistencia a la corrosión suficientes. Cuando la proporción de masa es superior a 100, es probable que se generen grietas en la película de conversión química y que las películas uniformes sean difíciles de obtener.

La composición de tratamiento superficial metálica puede comprender adicionalmente resina que imparte adhesivo (C), que es al menos una seleccionada del grupo que consiste en un compuesto de isocianato bloqueado y una resina de melamina.

#### 15 Compuesto de isocianato bloqueado

El compuesto de isocianato bloqueado no está particularmente limitado; ejemplos de los mismos incluyen isómeros de diisocianato de tolieno bloqueados por un agente de bloqueo en base a fenol, en base a alcohol, en base a oxima, en base a metileno activo, en base a amina ácida, en base a carbamina, en base a subsulfato, o similares; diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano; diisocianatos aromáticos-alifáticos tales como diisocianato de xilileno; diisocianatos alicíclicos tales como diisocianato de isoforona y diisocianato de 4,4'-dicrohexilmetano; y diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de 2,2,4-trimetilhexametileno.

#### Resina de melamina

Ejemplos específicos de la resina de melamina como tipo metiléter que tiene un grupo metoxi son Cymel 303, Cymel 325, Cymel 327, Cymel 350, Cymel 370, and Cymel 385 (cada nombre comercial, fabricado por Mitsui Cyanamide Co.) y Sumimal M40S, Sumimal M50S, y Sumimal M100 (cada nombre comercial, fabricado por Sumitomo Chemical Co.). Ejemplos específicos como tipo butiléter que tienen un grupo butoxi son Uban 20SE60, Uban 20SE125 y Uban 20SE128 (cada nombre comercial, fabricado por Mitsui-Toats Chemical Co.), Super-Beckamine G821 and Super-Beckamine J820 (cada nombre comercial, fabricado por DIC Co.), y Mycoat 506 y Mycoat 508 (cada nombre comercial, fabricado por Mitsui Cyanamide Co.). Los ejemplos específicos como tipo éter mezclado son Cymel 325, Cymel 328, Cymel 254, Cymel 266, Cymel 267, Cymel 285, y Cymel 1141 (cada nombre comercial, fabricado por Mitsui Cyanamide Co.) y Nikalac MX-40 y Nikalac MX-45 (cada nombre comercial, fabricado por Mitsui Chemical Co.).

Es preferible que el compuesto que contiene silicio (A) se use como el agente que imparte adhesivo y la combinación del compuesto que contiene silicio (A) y el ion metálico que imparte el adhesivo (B) es particularmente preferible en vista del rendimiento. El compuesto que contiene silicio (A) preferible son agentes de acoplamiento de silano, y los policondensados de hidrólisis de aminosilanos son particularmente preferibles.

Además, el ion metálico que imparte adhesivo (B), en combinación con el compuesto que contiene silicio (A), es preferiblemente ion de aluminio e ion de estaño. Es decir, se prefiere la combinación de un agente de acoplamiento de silano como el compuesto que contiene silicio (A) y el ion de aluminio y/o ion de estaño como el ion de metal que imparte adhesivo (B) como el agente que imparte adhesivo, y se prefiere particularmente una combinación de un policondensado de hidrólisis de aminosilano como el compuesto que contiene silicio (A) y el ion de aluminio y/o ion de estaño como el ion de metal que imparte adhesivo (B). Se puede obtener dramáticamente una excelente adherencia de la película de forma que se forme una película sobre en base a aluminio y/o estaño incluso en las partes donde no se formó la película de conversión química en base a zirconio, en virtud de la existencia del ion de aluminio y/o ion de estaño y también la existencia de grupos amino plurales de policondensado de hidrólisis de aminosilano en la película.

#### 45 Agente oxidante

La composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización puede contener un agente oxidante con el fin de promover la formación de la película de conversión química. El agente oxidante, que puede contener la composición de tratamiento superficial metálica, puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, persulfato, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido brómico, ácido clórico, peróxido de hidrógeno,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  y sales de los mismos.

#### Agente estabilizador

Preferiblemente, la composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización contiene un agente estabilizante que inhibe la elución de los componentes en la película de conversión química durante el recubrimiento por electrodeposición catódica. Como se describió anteriormente, la resistividad de la película de la película de conversión química que se obtiene tratando con la composición de tratamiento superficial metálica en base a zirconio y/o titanio, es menor que las de las películas convencionales en base a fosfato de cinc. Además, cuando el recubrimiento por electrodeposición catódica se aplica sobre el material base metálico sobre el que se ha formado una

película de conversión química que contiene zirconio y/o titanio, los componentes en la película de conversión química se eluyen y actúan como un electrolito en condiciones alcalinas cerca del material base metálico que actúa como el electrodo negativo. El electrolito tiende a penetrar en la película de recubrimiento por electrodeposición, por lo tanto, la resistencia de la película de recubrimiento por electrodeposición disminuye reduciendo notablemente la uniformidad del material de recubrimiento por electrodeposición. El agente estabilizante inhibe la elución de los componentes de la película de conversión química y también adsorbe partes defectuosas de la película de conversión química (partes expuestas de material base metálico) para mejorar la resistividad corrosiva de la película y mejorar la resistencia a la corrosión. Dado que el agente estabilizante tiene adicionalmente una fuerza quelante, por ejemplo, estabiliza el ion hierro (II) e inhibe la generación de lodo tal como el óxido de hierro, en consecuencia, tiene el mérito de prolongar la vida útil de los baños de tratamiento.

Con el fin de evitar la disminución de la resistencia de la película de recubrimiento por electrodeposición debido a la generación de electrolito durante el recubrimiento por electrodeposición, la composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización contiene el agente estabilizante que puede capturar los iones eluidos, etc., para insolubilizar o estabilizar estos. El agente estabilizante puede ser específicamente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un ácido hidroxilo, un aminoácido, un ácido aminocarboxílico, un ácido aromático, un anión polivalente, un compuesto de ácido sulfónico y un compuesto de ácido fosfónico.

Además, el agente estabilizante se puede usar para preparar la composición de tratamiento superficial metálica que puede mejorar la uniformidad durante el recubrimiento por electrodeposición catódica mediante la adición del agente estabilizante a una composición de tratamiento superficial metálica en base a zirconio y/o titanio convencional.

#### 20 Hidroxiácido

El hidroxiácido es un término colectivo de ácidos carboxílicos que tiene un grupo hidroxilo junto con, y ocasionalmente también se denomina ácido hidroxicarboxílico, oxiácido, ácido alcohólico, etc. En esta realización, los compuestos solubles en agua que tienen al menos un grupo carboxílico y se puede usar al menos un grupo hidroxilo por una molécula. Específicamente, se puede usar preferiblemente ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido malónico, ácido glucónico, ácido tartárico y ácido láctico.

#### Aminoácido

Además de diversos aminoácidos naturales y aminoácidos sintéticos, los aminoácidos sintéticos que tienen al menos un grupo amino y al menos un grupo ácido (grupo carboxílico, grupo sulfónico, etc.) por una molécula ampliamente se pueden usar como el aminoácido. Entre estos, se puede usar preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en alanina, glicina, ácido glutámico, ácido aspártico, histidina, fenilalanina, asparagina, arginina, glutamina, cisteína, leucina, lisina, prolina, serina, triptófano, valina, tirosina y sales del mismo. Además, cuando existen isómeros ópticos en el aminoácido, se puede usar cualquier isómero independientemente de la forma en L, la forma en D o de la forma racémica.

#### Ácido aminocarboxílico

Excepto por los aminoácidos descritos anteriormente, se pueden usar ampliamente los compuestos que tienen ambos grupos funcionales de un grupo amino y un grupo carboxílico por una molécula, como ácido aminocarboxílico. Entre estos, se pueden usar preferiblemente al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido dietileno triamino pentaacético (DTPA), ácido hidroxietilenediamino triacético (HEDTA), ácido trietilen tetraamino hexaacético (TTHA), ácido 1,3-propanodiamino tetra acético (PDTA), 1,3-diamino-6-hidroxiopropano tetraacético (DPTA-OH), ácido hidroxietil iminodiacético (HIDA), dihidroxil etil glicina (DHEG), ácido glicol eter diamino tetraacético (GEDTA), ácido dicarboximetil glutámico (GEDTA), ácido (S,S)-etilenediamino succínico (EDDS), y sales de los mismos. Además, el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y el ácido nitrilotriacético (NTA) son utilizables pero en uso final desde el punto de vista de la toxicidad y la menor biodegradabilidad. Además, el nitrilotriacetato de sodio, que es una sal de sodio de NTA, se considera que es menos problemático para los artículos descritos anteriormente y, por lo tanto, preferiblemente utilizable.

#### Ácido aromático

El ácido aromático se ejemplifica específicamente por compuestos de fenol que tienen al menos un grupo hidroxilo fenólico por una molécula. Los compuestos de fenol se ejemplifican por los compuestos que tienen dos o más grupos hidroxilo fenólicos tales como catecol, ácido gálico, ácido pirogalol y tanino o compuestos de fenol que tienen un esqueleto básico de estos compuestos (por ejemplo, compuestos de polifenol que contienen flavonoide, tanino, catequina, etc., polivinilfenol, resol soluble en agua, resinas de novolac, etc.), lignina, etc. Entre estos, son particularmente preferibles el tanino, el ácido gálico, la catequina y el pirogalol. El flavonoide no está particularmente limitado; ejemplos de los mismos incluyen flavona, isoflavona, flavonol, flavanona, flavanol, antocianidina, orlon, chalkona, galato de epigalocatequina, galocatequina, teoflavina, daidzina, genistina, rutina y miricitrina.

#### 55 Compuesto de ácido fosfónico

Compuestos de ácido fosfónico orgánico tales como ácido 1-hidroxil etilideno-1,1-difosfónico-2-fosfobutanona-1,2,4-tricarboxílico, etilendiamina tetra (ácido metileno fosfónico), dietilentriamino penta (ácido metileno fosfónico) y 2-

fosfobutanona-1,2,4-ácido tricarbóxico se usan preferiblemente como el compuesto de ácido fosfónico. Los compuestos de ácido fosfónico pueden usarse solos o en combinación.

Compuesto de ácido sulfónico

5 Al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido meta sulfónico, ácido isechi sulfónico, taurina, naftaleno ácido disulfónico, ácido aminonaftaleno disulfónico, ácido sulfosalicílico, condensado de ácido naftalenosulfónico/formaldehído, ácido alquilnaftaleno sulfónico y sales de los mismos se pueden usar como ácido sulfónico.

10 La propiedad de recubrimiento y la resistencia a la corrosión del material base metálico después del tratamiento superficial pueden mejorarse mediante el uso del compuesto de ácido sulfónico. El mecanismo no es necesariamente claro, pero se consideran las siguientes dos razones.

15 En primer lugar, existen sustancias de sílice segregada, etc. en la superficie del material base metálico de la placa de acero, etc. y, por lo tanto, la composición superficial no es uniforme, por lo tanto, existen partes donde el grabado se dificulta en el tratamiento superficial. Sin embargo, se estima que la adición del compuesto de ácido sulfónico puede lograr el grabado en las partes donde el grabado se dificulta; en consecuencia, es probable que se forme una película de conversión química uniforme en la superficie del material que se va a recubrir. Es decir, se estima que el compuesto de ácido sulfónico actúa como un agente promotor de grabado.

En segundo lugar, se cree que el gas de hidrógeno, que puede generarse mediante una reacción de conversión química, puede alterar una reacción interfacial durante el tratamiento superficial y el compuesto de ácido sulfónico elimina el gas de hidrógeno por acción de la despolarización para promover la reacción.

20 Entre los compuestos de ácido sulfónico, la taurina es preferible en vista de tener tanto un grupo amino como un grupo sulfónico. La cantidad del compuesto de ácido sulfónico es preferiblemente 0.1 ppm a 10000 ppm, más preferiblemente 1 ppm a 1000 ppm. Cuando la cantidad es inferior a 0.1 ppm, el efecto para agregar el compuesto de ácido sulfónico es insuficiente, y cuando la cantidad es superior a 10000 ppm, la deposición del zirconio y/o titanio puede verse alterada.

25 Anión polivalente

30 El anión polivalente no está particularmente limitado; por ejemplo, se puede usar al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, un ácido fosfórico condensado, un ácido fosfónico, una lignina, taninos, un compuesto de fenol, un ácido poliacrílico y azúcares. Entre estos, los taninos se ejemplifican con galotanina, elagitanina y catequina, y los azúcares se ejemplifican con glucosa, maltosa y fructosa. Entre los aniones polivalentes descritos anteriormente, se usan preferiblemente un ácido fosfórico condensado, un ácido poliacrílico y catequina.

35 Con respecto al agente estabilizante, cualquiera de los ácidos hidroxilo, aminoácido, ácido aminocarboxílico, ácido aromático, compuesto de ácido fosfónico, compuesto de ácido sulfónico y anión polivalente puede mejorar la uniformidad; preferiblemente, se usa uno o al menos dos del aminoácido, ácido aminocarboxílico, ácido aromático, compuesto de ácido fosfónico, compuesto de ácido sulfónico y anión polivalente ya que es difícil obtener la resistencia a la corrosión cuando se usa el ácido hidroxilo.

40 Entre estos, uno o dos del aminoácido, ácido aminocarboxílico y compuesto de ácido sulfónico se usan preferiblemente como el agente estabilizante en vista del excelente efecto para mejorar la uniformidad y la resistencia a la corrosión cuando se usa el compuesto que contiene silicio (A) como agente que imparte adhesivo, y el compuesto de ácido sulfónico es particularmente preferible en vista del efecto particularmente excelente para mejorar la uniformidad y la resistencia a la corrosión.

Además, cuando el compuesto que contiene silicio (A) y el ion metálico que imparte adhesivo (B) se usan junto con el agente impartidor de adhesivo, la uniformidad y la resistencia a la corrosión se pueden mejorar, en particular, mediante el uso de uno o al menos dos de los aminoácidos, ácido aminocarboxílico y compuesto de ácido sulfónico como el agente estabilizante.

45 Con respecto a la combinación del agente que imparte adhesivo y el agente estabilizante, una combinación preferible es el policondensado de hidrólisis de aminosilano del compuesto que contiene silicio (A), el ion de aluminio y/o el ion de estaño del adhesivo que imparte ion metálico (B), como el agente que imparte adhesivo, y uno o al menos dos del aminoácido, ácido aminocarboxílico y compuesto de ácido sulfónico, en particular el compuesto de ácido sulfónico como agente estabilizante.

50 Cantidad de agente estabilizador

55 [0093] La cantidad de agente estabilizante para añadir a la composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización está dentro del intervalo de 0.1 ppm a 10000 ppm, más preferiblemente dentro del intervalo de 1 ppm a 1000 ppm. La concentración por debajo de 0.1 ppm del agente estabilizante no es deseable ya que el efecto para agregar el agente estabilizante no es suficientemente obtenible, y la concentración por encima de 10000 ppm no es deseable ya que la película de conversión química puede alterarse en su formación.

## Fuerza quelante reductiva del agente estabilizador

Se prefiere que el agente estabilizante tenga una fuerza quelante reductiva. En virtud de esta capacidad reductora, el ion de hierro (II), disuelto en baños de tratamiento superficial, puede inhibirse para oxidarse en ion de hierro (III) que inhibe así la generación de lodo. Además, el ion de hierro (III) resultante se estabiliza por quelación. En consecuencia, la vida útil de los baños de tratamiento superficial es prolongada. El agente estabilizante que tiene la fuerza de quelante reductiva se ejemplifica mediante ácido láctico, ácido ascórbico, ácido cítrico, etc. Estos agentes estabilizantes se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

## Ion de flúor

El agente de mejora de la uniformidad de acuerdo con esta realización puede contener adicionalmente un ion de flúor. El ion de flúor juega un papel de un agente de grabado del material base metálico y un agente que compleja de zirconio y/o titanio. La fuente de suministro del ion flúor no está particularmente limitada; ejemplos de los mismos incluyen fluoruros tales como ácido fluorhídrico, fluoruro de amonio, ácido fluorobórico, hidrogenofluoruro de amonio, fluoruro de sodio e hidrogenofluoruro de sodio. Además, los fluoruros complejos pueden ser la fuente de suministro, y están ejemplificados por hexafluorosilicatos, específicamente, ácido hidrofúosílico, hidrofúosilicato de zinc, hidrofúosilicato de manganeso, hidrofúosilicato de magnesio, hidrofúosilicato de níquel, hidrofúosilicato de hierro, hidrofúosilicato de calcio, etc.

## Compuesto de guanidina

La composición de tratamiento superficial metálica de acuerdo con esta realización puede contener un compuesto de guanidina que tiene un esqueleto de guanidina. El compuesto de guanidina tiende a coordinarse con el elemento metálico que constituye el material base metálico, por lo tanto puede pasivar la superficie del metal y proporcionar al material base metálico la resistencia a la corrosión. El compuesto de guanidina no está particularmente limitado siempre y cuando tenga el esqueleto de guanidina en la molécula. Ejemplos específicos son guanidina, aminoguanidina, guanil tiourea, 1,3-difenilguanidina, 1,3-di-o-tolilguanidina, 1-o-tolilbiguanida, polihexametilen biguanidina, polihexaetilen biguanidina, polipentametilen biguanidina, polipentaetilen biguanidina, polivinil biguanidina, polilil biguanidina, clorohexilzina y sales de los mismos. La sal de los compuestos de guanidina descritos anteriormente no está particularmente limitada, y están ejemplificados por acetatos, formiatos, lactatos, nitratos, hidroccloruros, sulfatos, fosfatos, gluconatos, etc.

## Paso de calentamiento/secado

El material base metálico, sometido al paso de formación de la película de conversión química, se calienta y seca en el paso de calentamiento/secado. Las sustancias solubles (óxidos metálicos o componentes iónicos), que se eluyen durante la electrodeposición catódica para causar la degradación de la uniformidad de la película de recubrimiento por electrodeposición debido a la disminución de la resistividad eléctrica de la película de recubrimiento por electrodeposición, se estabilizan en la película de conversión química como un resultado de calentar la película de conversión química, por lo tanto, se evita la elución de estos compuestos. En consecuencia, el valor de resistencia de la película de conversión química no disminuye y la uniformidad no se degrada.

La temperatura de calentamiento es de 60°C a 190°C en el paso de calentamiento/secado, preferiblemente 80°C a 160°C. Una temperatura de calentamiento por debajo de 60°C no es deseable ya que los compuestos insolubles no se forman suficientemente durante el recubrimiento por electrodeposición. Además, una temperatura de calentamiento por encima de 190°C es desventajosa en vista del coste, ya que no se puede esperar una mejora adicional en el rendimiento. El tiempo de calentamiento es de 30 segundos a 180 minutos, preferiblemente 60 segundos a 60 minutos. Un tiempo de calentamiento inferior a 30 segundos es indeseable ya que los compuestos insolubles no se forman suficientemente durante el recubrimiento por electrodeposición. Además, un tiempo de calentamiento superior a 180 minutos es desventajoso en vista del coste, ya que no se puede esperar una mejora adicional en el rendimiento.

## Material base metálico

El material base metálico, usado en el método de tratamiento superficial de acuerdo con esta realización, no está particularmente limitado, y se ejemplifica por un material base metálico en base a hierro, un material base metálico en base a aluminio y un material base metálico en base a zinc.

Además, el método de tratamiento superficial de acuerdo con esta realización se puede aplicar a una combinación de varios tipos de materiales base metálicos (que incluyen partes de conexión o contacto entre diferentes tipos de metales) del material base metálico en base a hierro, material base metálico en base a aluminio, material base metálico en base a zinc, etc. Las carrocerías de automóviles, partes para automóviles, etc. están construidas con diversos materiales base metálicos tales como hierro, zinc, aluminio, etc.; una película de conversión química se puede formar con suficiente cobertura y adhesión al material base, y se puede proporcionar a ésta una resistencia a la corrosión apropiada de acuerdo con el método de tratamiento superficial de esta realización.

El material base metálico en base a hierro usado para el material base metálico de acuerdo con esta realización no está particularmente limitado y ejemplificado por placa de acero laminado en frío, placa de acero laminada en caliente, placa de acero suave, placa de acero de alta tensión, etc. Adicionalmente, el material base metálico en base a aluminio

no está particularmente limitado y ejemplificado por las aleaciones de aluminio de la serie 5000, las aleaciones de aluminio de la serie 6000 y la placa de acero chapada en aluminio, tal como la electrodeposición en base a aluminio, el chapado por inmersión en caliente, el chapado por inmersión en vapor, etc. Además, el material base metálico en base a zinc no está particularmente limitado y ejemplificado por la placa de acero chapada en zinc o chapado de aleación en base a zinc de electrochapado, chapado por inmersión en caliente o placa de acero chapada en deposición de vapor tal como placa de acero galvanizada, placa de acero chapada con níquel-zinc, chapa de acero de zinc y titanio, placa de acero chapada con zinc-magnesio, placa de acero chapada con zinc-manganeso, etc. La placa de acero de alta tensión, que abarca una amplia variedad de grados según resistencia o métodos de producción, se ejemplifica por JSC400J, JSC440P, JSC440W, JSC590R, JSC590T, JSC590Y, JSC780T, JSC780Y, JSC980Y, JSC1180Y, etc.

#### Cantidad de película de conversión química

La cantidad de película de conversión química en el caso del material base metálico en base a hierro, formado por el método de tratamiento superficial de acuerdo con esta realización, es preferiblemente al menos 10 g/m<sup>2</sup> en base a un contenido de elemento metálico de zirconio y/o titanio, más preferiblemente al menos 20 g/m<sup>2</sup>, y lo más preferiblemente al menos 30 g/m<sup>2</sup>. Cuando la cantidad de película de conversión química es inferior a 10 g/m<sup>2</sup>, no se puede obtener suficiente resistencia a la corrosión.

Aunque no hay particularmente un límite superior en cuanto a la cantidad de película de la película de conversión química con respecto a cualquier material metálico, cantidades de película excesivamente grandes tienden a generar grietas en la película de conversión química y dificultan la obtención de una película uniforme. A este respecto, la cantidad de película de conversión química formada por el método de tratamiento superficial de acuerdo con esta realización preferiblemente no es mayor de 1 g/m<sup>2</sup> en base al contenido de elementos metálicos de zirconio y/o titanio, más preferiblemente no más grande que 800 mg/m<sup>2</sup>.

#### Material metálico

En el material metálico que tiene sobre el material base metálico la película de conversión química formada por el método de tratamiento superficial de acuerdo con esta realización, las sustancias solubles (óxidos metálicos o componentes iónicos), que se eluyen durante la electrodeposición catódica para causar la degradación de la uniformidad de la película de recubrimiento por electrodeposición debido a la disminución de la resistividad eléctrica de la película de recubrimiento por electrodeposición, se estabilizan en la película de conversión química. Por esta razón, cuando el recubrimiento por electrodeposición catódica se realiza usando el material metálico de esta realización, la película de recubrimiento puede formarse uniformemente y, por lo tanto, la uniformidad puede mejorarse ya que la resistividad de la película de conversión química no disminuye.

#### Recubrimiento por electrodeposición catódica

##### Paso de recubrimiento por electrodeposición

En el paso de recubrimiento por electrodeposición, el recubrimiento por electrodeposición catódica se realiza aplicando típicamente un voltaje de 50 V a 450 V entre un electrodo negativo de un material que se va a recubrir y un electrodo positivo. Cuando el voltaje aplicado está por debajo de 50 V, la electrodeposición es insuficiente, y cuando está por encima de 450 V, la película de recubrimiento se destruye para dar como resultado una apariencia anormal. También se prefiere que el tiempo para aplicar el voltaje, que depende de las condiciones de la electrodeposición, sea de 2 minutos a 4 minutos en general.

Después de completar el paso de electrodeposición, la película de recubrimiento, obtenida de esta manera, se cuece al horno (tratamiento térmico) y se cura directamente o después del lavado con agua. La condición de cocción es preferiblemente 120°C a 260°C, más preferiblemente 140°C a 220°C. Cuando la temperatura es inferior a 120°C, no se puede obtener un efecto suficiente de la cocción, y cuando la temperatura es superior a 260°C, no se puede ejercer un rendimiento suficiente debido a la descomposición de resinas, etc. Preferiblemente, el tiempo de cocción es de 10 minutos para 120 minutos.

#### Material de recubrimiento por electrodeposición catódica

El material de recubrimiento por electrodeposición catódica, que se puede usar en el recubrimiento por electrodeposición catódica, puede ser convencional sin limitación particular; y se pueden usar materiales de recubrimiento por electrodeposición catódica convencionales que contienen resinas epoxi modificadas tales como resinas epoxi aminadas, resinas acrílicas aminadas y resinas epoxi sulfonadas; agentes de curado y agentes de sellado.

La resina epoxi modificada de acuerdo con esta realización no está particularmente limitada y puede usarse a partir de las convencionales. Preferiblemente, se usan resinas epoxi modificadas con amina, que se preparan abriendo un anillo epoxi de una resina epoxi de tipo bisfenol mediante una amina, y se usan resinas epoxi que contienen anillo de oxazolidona. Un ejemplo típico de resina epoxi de tipo bisfenol, para una materia prima de las resinas epoxi modificadas, es una resina epoxi bisfenol tipo A o bisfenol tipo F. Los productos comercializados de los anteriores son Epicoat 828 (nombre comercial, fabricado por Yuka-Shell Epoxy Co., equivalente epoxi: 180 a 190), Epicoat 1001



(nombre comercial, fabricado por Yuka-Shell Epoxy Co., equivalente epoxi: 450 a 500), Epicoat 1010 (nombre comercial, fabricado por Yuka-Shell Epoxy Co., equivalente de epoxi: 3000 a 4000), etc., y los productos comercializados de este último son Epicoat 807 (nombre comercial, fabricado por Yuka-Shell Epoxy Co., equivalente epoxi: 170) etc.

- 5 El agente de curado no está particularmente limitado y puede usarse a partir de los convencionales. Preferiblemente, se usa un agente de curado de isocianato bloqueado que se prepara bloqueando un poliisocianato con un agente de sellado. Los ejemplos del poliisocianato incluyen diisocianatos alifáticos tales como diisocianato de hexametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tetrametileno y diisocianato de trimetilhexametileno; poliisocianatos cicloalifáticos tales como diisocianato de isoforona y 4,4'-metilene bis(ciclohexilisocianato); y diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de tolieno y diisocianato de xilileno.

- 10 Los ejemplos del agente de sellado incluyen alcoholes alquílicos (o aromáticos) monovalentes tales como n-butanol, alcohol n-hexílico, 2-etil hexanol, alcohol laurílico, fenol carbinol y metil fenil carbinol; cellosolves tales como etileno glicol monohexil éter y etileno glicol mono-2-etilhexil éter; fenoles tales como fenol, para-t-butilfenol y cresol; oximas tales como dimetil cetoxima, metil etil cetoxima, metil isobutil cetoxima, metil amil cetoxima y ciclohexano oxima; y lactamas tipificadas por  $\epsilon$ -caprolactama y  $\gamma$ -butirolactama.

#### 15 Segunda realización

La segunda realización de la presente invención se explica en detalle. Además, las explicaciones en esta realización se omiten con respecto a las mismas partes constituyentes que las de la primera realización.

#### Método de tratamiento superficial

- 20 En esta realización, el método de tratamiento superficial para el tratamiento de la superficie del material base metálico consiste en un paso de tratamiento superficial en el que la composición de tratamiento superficial metálica, que contiene iones de zirconio y/o titanio y un agente que imparte adhesivo, entra en contacto con la material base metálico para formar una película de conversión química y un paso de tratamiento con agua caliente en el que el material base metálico, sobre el que se ha formado la película de conversión química, entra en contacto con agua caliente a una temperatura determinada.

#### 25 Paso de tratamiento con agua caliente

- 30 En el paso del tratamiento con agua caliente, el material base metálico sobre el que se ha formado la película de conversión química entra en contacto con agua caliente bajo ciertas condiciones. Esto conduce a estabilizar las sustancias solubles (óxidos metálicos o componentes iónicos), que se eluyen durante la electrodeposición catódica para causar la degradación de la uniformidad de la película de recubrimiento por electrodeposición debido a la disminución de la resistividad eléctrica de la película de recubrimiento por electrodeposición, en la película de conversión química, por lo tanto la elución de estos compuestos está alterada. En consecuencia, el valor de resistencia de la película de conversión química no disminuye y la uniformidad no se degrada.

- 35 En el paso del tratamiento con agua caliente, el material base metálico se trata para que entre en contacto con agua caliente bajo presión atmosférica o condiciones presurizadas a 60°C a 120°C durante 2 segundos a 600 segundos. Una temperatura por debajo de 60°C del agua caliente es indeseable ya que los compuestos insolubles no se forman suficientemente durante el recubrimiento por electrodeposición y el efecto de la presente invención no se obtiene suficientemente. Una temperatura superior a 120°C del agua caliente no es particularmente efectiva y no es más que económicamente desventajosa. Más preferiblemente, la temperatura del agua caliente es 65°C a 90°C.

- 40 Como se describió anteriormente, el tiempo de tratamiento en el paso del tratamiento con agua caliente es de 2 segundos a 600 segundos. Un tiempo de tratamiento por debajo de 2 segundos es indeseable ya que los compuestos insolubles no se forman suficientemente durante el recubrimiento por electrodeposición y el efecto de la presente invención no se obtiene suficientemente. Un tiempo de tratamiento superior a 600°C no es particularmente efectivo y no es más que económicamente desventajoso. Más preferiblemente, el tiempo de tratamiento es de 10 segundos a 180 segundos.

#### 45 Tercera realización

La tercera realización de la presente invención se explica en detalle. Además, las explicaciones en esta realización se omiten con respecto a las mismas partes constituyentes que las de la primera realización.

#### Método de tratamiento superficial

- 50 En esta realización, el método de tratamiento superficial para tratar la superficie del material base metálico consiste en un paso de tratamiento superficial en la que la composición de tratamiento superficial metálica, que contiene iones de zirconio y/o titanio y un agente que imparte adhesivo, entra en contacto con el material base metálico bajo cierta condición para formar una película de conversión química.

Paso del tratamiento superficial

5 En el paso de tratamiento superficial de acuerdo con esta realización, la composición de tratamiento superficial metálica, que contiene iones de zirconio y/o titanio y un agente que imparte adhesivo, entran en contacto con el material base metálico para formar una película de conversión química. La película de conversión química puede formarse haciendo que el líquido de tratamiento superficial que contiene la composición de tratamiento superficial metálica entre en contacto con el material base metálico; el método para hacer que el líquido de tratamiento superficial que contiene la composición de tratamiento superficial metálica entre en contacto con el material base metálico es preferiblemente un método de inmersión o un método de atomización.

10 La temperatura de tratamiento en el paso del tratamiento superficial está dentro del intervalo de 60°C a 120°C. Es inalcanzable el efecto suficiente a una temperatura inferior a 60°C, y una temperatura superior a 120°C no es particularmente efectiva y no es más que desventajosa económicamente. Preferiblemente, la temperatura de tratamiento está dentro del intervalo de 65°C a 90°C.

15 El tiempo de tratamiento en el paso del tratamiento superficial es de 2 segundos a 600 segundos. Un tiempo inferior a 2 segundos es inadecuado ya que no se puede obtener una cantidad suficiente de la película y un tiempo superior a 600 segundos puede producir grietas en la película. Preferiblemente, el tiempo de tratamiento es de 20 segundos a 180 segundos.

20 Las sustancias solubles (óxidos metálicos o componentes iónicos), que se eluyen durante la electrodeposición catódica para causar la degradación de la uniformidad de la película de recubrimiento por electrodeposición debido a la disminución de la resistividad eléctrica de la película de recubrimiento por electrodeposición, es poco probable que se formen en la película de conversión química por tratamiento superficial bajo las condiciones descritas arriba. En consecuencia, el valor de resistencia de la película de conversión química no disminuye y la uniformidad no se degrada.

Cuarta realización

25 La cuarta realización de la presente invención se explica en detalle. Además, las explicaciones en esta realización se omiten con respecto a las mismas partes constituyentes que las de la primera realización.

Método de tratamiento superficial

30 En esta realización, el método de tratamiento superficial para tratar la superficie del material base metálico consiste en un paso de tratamiento superficial en el que la composición de tratamiento superficial metálica, que contiene iones de zirconio y/o titanio y un agente que imparte adhesivo, entra en contacto con el material base metálico para formar una película de conversión química mientras se aplica un tratamiento electrolítico catódico.

Paso del tratamiento superficial

35 En el paso de tratamiento superficial de acuerdo con esta realización, la composición de tratamiento superficial metálica, que contiene iones de zirconio y/ titanio y un agente que imparte adhesivo, entra en contacto con el material base metálico para formar una película de conversión química mientras se aplica un tratamiento electrolítico catódico. El método para hacer que la composición de tratamiento superficial metálica entre en contacto con el material base metálico es preferiblemente un método de inmersión.

40 La temperatura de tratamiento en el paso de tratamiento superficial está preferiblemente dentro del intervalo de 20°C a 70°C, más preferiblemente de 30°C a 50°C. La temperatura por debajo de 20°C puede dar como resultado una formación insuficiente de la película y ser indeseable porque los refrigeradores, etc. son necesarios para controlar la temperatura durante la temporada de verano, y una temperatura superior a 70°C no es particularmente efectiva y no es más que desventajosa económicamente.

45 El tiempo de tratamiento en el paso de tratamiento superficial es preferiblemente de 2 segundos a 1100 segundos, más preferiblemente 30 segundos a 120 segundos. Un tiempo de tratamiento por debajo de 2 segundos no es deseable porque la película es inalcanzable en una cantidad suficiente y no es deseable un tiempo de tratamiento superior a 1100 segundos ya que no se puede obtener ningún efecto adicional con un aumento en la cantidad de película.

50 En el paso de tratamiento superficial de acuerdo con esta realización, el tratamiento superficial se lleva a cabo mientras se aplica un tratamiento electrolítico catódico para formar la película de conversión química. Como un resultado, las sustancias solubles (óxidos metálicos o componentes de iones), que se eluyen durante la electrodeposición catódica para causar la degradación de la uniformidad de la película de recubrimiento por electrodeposición debido a la disminución de la resistividad eléctrica de la película de recubrimiento por electrodeposición, no es probable que se formen en la película de conversión química. En consecuencia, el valor de resistencia de la película de conversión química no disminuye y la uniformidad no se degrada.

55 El voltaje aplicado es 0.1 V a 40 V durante el tratamiento electrolítico catódico. Un voltaje aplicado por debajo de 0.1 V resulta en un efecto insuficiente. Además, un voltaje aplicado por encima de 40 V no es particularmente efectivo y no es más que económicamente desventajoso. La densidad de corriente aplicada es 0.1 A/dm<sup>2</sup> a 30 A/dm<sup>2</sup> durante el

tratamiento electrolítico catódico. Una densidad de corriente aplicada por debajo de 0.1 A/dm<sup>2</sup> resulta en un efecto insuficiente. Además, una densidad de corriente aplicada superior a 30 A/dm<sup>2</sup> no es particularmente efectiva y no es más que económicamente desventajosa.

### Ejemplos

#### 5 Ejemplo 1

Material de base de metal

Se preparó un acero laminado en frío disponible comercialmente (SPC, fabricado por Nippon Testpanel Co., 70 mm por 150 mm por 0.8 mm) para un material base metálico.

Pretratamiento del material base metálico

10 Surf Cleaner EC92 (nombre comercial, fabricado por Nippon Paint Co.) se usó para un agente de tratamiento desengrasante alcalino para desengrasar el material metálico a 40°C durante 2 minutos. El material se sumergió y se limpió en un baño de lavado con agua y luego se lavó por atomización con agua del grifo durante aproximadamente 30 segundos.

Preparación de la composición del tratamiento superficial metálica

15 Se obtuvo una composición de tratamiento superficial metálica mediante la adición de 40% de ácido circónico como 500 ppm de zirconio en base al contenido de elementos metálicos y KBE 903 (3-aminopropiltrióxido de silano, concentración efectiva: 100%, nombre comercial, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co.) como un agente que imparte adhesivo en una cantidad de componente efectiva de 200 ppm y ajustando a pH 4 por NaOH.

20 Además, se usó un policondensado de hidrólisis de KBE 903 con un componente efectivo del 5% (en lo sucesivo denominado "policondensado A de KBE 903") como el KBE 903 descrito anteriormente que se preparó dejando gotear 5 partes en masa de KBE 903 desde un embudo de goteo a un solvente mixto (temperatura del solvente: 25°C) de 45 partes en masa de agua desionizada y 50 partes en masa de etanol constantemente durante 60 minutos, permitiendo que la mezcla reaccione a 25°C durante 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno, y luego despresurizar la solución reactiva para evaporar el etanol.

25 Mediante la composición de tratamiento superficial metálica, el tratamiento superficial se realizó a 40°C durante 90 segundos. La proporción de la cantidad de elemento de zirconio a la cantidad total de elemento de silicio contenido en el aminosilano y/o policondensado de hidrólisis de aminosilano (proporción Zr/Si) fue 20.

Paso de calentamiento/secado

El material base metálico tratado superficialmente se calentó y se secó a 90°C durante 5 minutos.

#### 30 Ejemplo 2

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que KBM 603 (N-2-(aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, nombre comercial, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co.) y una sílice coloidal de Snowtex O (nombre comercial, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.) se usaron respectivamente en una concentración de componente efectivo de 200 ppm como un agente que imparte adhesivo, y se usó zirconio en una cantidad de 250 ppm en base al contenido de elemento metálico. La proporción Zr/Si fue 10. El material se calentó y secó a 90°C durante 120 minutos.

Adicionalmente, con respecto al KBM 603 descrito anteriormente, se usó un policondensado de hidrólisis de KBM 603 (en lo sucesivo denominado "policondensado KBM 603") que se policondensó previamente de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usó KBM 603 en lugar del KBE 903.

#### 40 Ejemplo 3

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que la composición de tratamiento superficial metálica se preparó a través del uso de 50 ppm of PAA-H-10C (resina de polialilamina, nombre comercial, fabricado por Nitto Boseki Co.) y 500 ppm de nitrato de zinc como un agente que imparte adhesivo, que usa zirconio en una cantidad de 700 ppm en base al contenido de elemento metálico, y ajustando el pH a 3.5. El material se calentó y secó a 80°C durante 5 minutos.

#### Ejemplo 4

50 Un policondensado de hidrólisis de organosilano en un componente efectivo de 30% (a continuación denominado como "cocondensado de KBE 903/KBE 603 ") se obtuvo dejando gotear 15 partes en masa de KBE 903 (nombre comercial, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co.) y 15 partes en masa de KBE 603 (N-2-(aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano, nombre comercial, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co.) a partir de un embudo de goteo en 70 partes en masa de agua desionizada como un solvente (temperatura de solvente: 25°C) constantemente durante 60 minutos

y luego se dejó reaccionar la mezcla a 25°C durante 24 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. El material base metálico se trató superficialmente de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1, excepto por el uso del cocondensado de KBE 903 / KBE 603 en una concentración de componente efectivo de 300 ppm como un agente que imparte adhesivo y que usa zirconio en una cantidad de 700 ppm en base al contenido de elemento metálico. La proporción Zr/Si fue 19. El material se calentó y secó a 120°C durante 5 minutos.

**Ejemplo 5**

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que KBE 603 (nombre comercial, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co.) en una concentración de componente efectivo de 300 ppm y se usó ácido hidrofúorossilícico en una concentración de componente efectivo de 50 ppm como un agente que imparte adhesivo. La proporción Zr/Si fue 13. El material se calentó y secó a 150°C durante 5 minutos.

Adicionalmente, con respecto al KBE 603 descrito anteriormente, se usó un policondensado de hidrólisis de KBE 603 (a continuación denominado como "policondensado de KBE 603") que se policondensaba previamente de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó KBE 603 en lugar del KBE 903.

**Ejemplo 6**

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que PAAH-10C (nombre comercial, resina de polialilamina, fabricada por Nitto Boseki Co.) se usó en una cantidad de 30 ppm como un agente que imparte adhesivo, HIDA (ácido hidroxietil iminodiacético) se usó en una cantidad de 200 ppm como un agente que mejora la uniformidad, y se usó zirconio en una cantidad de 250 ppm en base al contenido de elemento metálico. El material se calentó y se secó bajo la misma condición descrita en el Ejemplo 1.

**Ejemplo 7**

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que se usó un policondensado A de KBE 903 en una concentración de componente efectivo de 150 ppm como un agente que imparte adhesivo, se usó ácido aspártico en una cantidad de 100 ppm como un agente que mejora la uniformidad, y se usó zirconio en una cantidad de 250 ppm en base al contenido de elemento metálico. La proporción Zr/Si fue 13. El material se calentó y se secó bajo la misma condición descrita en el Ejemplo 1.

**Ejemplo 8**

Se dejaron caer treinta partes en masa de KBE 903 (nombre comercial, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co.) a partir de un embudo de goteo en una mezcla de solvente (temperatura de solvente: 25°C) de 35 partes en masa de agua desionizada y 35 partes en masa de isopropil alcohol constantemente durante 60 minutos. La mezcla se dejó reaccionar a 25°C durante 24 horas bajo atmósfera de nitrógeno. A continuación la solución reactiva se despresurizó para evaporar el isopropil alcohol de este modo para obtener un policondensado por hidrólisis de organosilano (a continuación denominado como "Policondensado B de KBE 903") en un componente efectivo de 30%. El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que éste policondensado B de KBE 903 se usó en una concentración de componente efectivo de 150 ppm como un agente que imparte adhesivo y se usó el ácido cítrico en una cantidad de 50 ppm como un agente que mejora la uniformidad. La proporción Zr/Si fue 43. El material se calentó y se secó bajo la misma condición descrita en el Ejemplo 1.

**Ejemplo Comparativo 9**

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que se usó Colloidal Silica OXS (nombre comercial, fabricado por Nissan Chemical Industries, Ltd.) en una concentración de componente efectivo de 200 ppm como un agente que imparte adhesivo. El material se calentó y se secó bajo la misma condición descrita en el Ejemplo 1.

**Ejemplo 10**

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que KBE 903 polycondensate A en una concentración de componente efectivo de 200 ppm and magnesium nitrate in an amount of 500 ppm se usaron como un agente que imparte adhesivo y se usó zirconio en una cantidad de 250 ppm en base al contenido de elemento metálico. El material se calentó y se secó bajo la misma condición descrita en el Ejemplo 1.

**Ejemplo 11**

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que se usó ácido fluorocircónico como zirconio en una cantidad de 250 ppm en base al contenido de elemento metálico, se usó una polialilamina en una cantidad de 50 ppm como un agente que imparte adhesivo, se usó nitrato de sodio en una cantidad de 100 ppm como un aditivo, y el pH se ajustó a 3.5. El material se calentó y se secó bajo la misma condición descrita en el Ejemplo 1.

Aquí, la polialilamina modificada se sintetizó por medio de 1% en peso de PAA 10C (polialamina, concentración efectiva: 10%, nombre comercial, fabricado por Nitto Boseki Co.) y KBM 403 (3-glicidoxipropil-trimetoxisilano, concentración efectiva: 100%, nombre comercial, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co.) en una proporción en peso de 1:0.5 y se dejó reaccionar a una temperatura de reacción de 25°C durante un tiempo de reacción de 60 minutos.

5 **Ejemplo 12**

10 El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que se usó el policondensado A de KBE 903 en una concentración de componente efectivo de 200 ppm como un agente que imparte adhesivo, se usó acetato de biguanidina de polipentametileno (biguanida) en una cantidad de 100 ppm como un aditivo, y se usó zirconio en una cantidad de 700 ppm en base al contenido de elemento metálico. La proporción Zr/Si fue 28. El material se calentó y se secó bajo la misma condición descrita en el Ejemplo 1.

15 **Ejemplo 13**

15 El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que se usó policondensado B de KBE 903 en una concentración de componente efectivo de 150 ppm como un agente que imparte adhesivo y se usó ácido ascórbico en una cantidad de 100 ppm como un aditivo. La proporción Zr/Si fue 27. El material se calentó y se secó bajo la misma condición descrita en el Ejemplo 1.

20 **Ejemplo Comparativo 14**

20 El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que se usó KBE 903 (nombre comercial, fabricado por Shin-Etsu Chemical Co.) en una cantidad de componente efectivo de 100 ppm como un agente que imparte adhesivo, el pH se ajustó a 5, y el tratamiento superficial se realizó a 80°C durante 60 segundos. La proporción Zr/Si fue 27. No se realizó calentamiento y secado.

**Ejemplo 15**

Se usó un material base metálico similar al del Ejemplo 1 y se aplicó un tratamiento previo al material base metálico de forma similar al Ejemplo 1.

Preparación de la composición del tratamiento superficial metálica

25 Se añadió ácido circónico al 40% como 500 ppm de zirconio en base al contenido de elemento metálico y policondensado B de KBE 903 como un agente que imparte adhesivo en una concentración de componente efectivo de 150 ppm y se ajustó el pH a 3.5 por NaOH. Mediante el uso de la composición de tratamiento superficial metálica, se condujo el tratamiento superficial a 30°C durante 90 segundos mientras se aplica un tratamiento electrolítico catódico a un voltaje aplicado de 10 V. La proporción Zr/Si fue 27.

30 **Ejemplo 16**

Se usó un material base metálico similar al del Ejemplo 1 y se aplicó un tratamiento previo al material base metálico de forma similar al Ejemplo 1.

Preparación de la composición del tratamiento superficial metálica

35 Se añadió ácido circónico al 40% como 500 ppm de zirconio en base al contenido de elemento metálico, policondensado A de KBE 903 como un agente que imparte adhesivo en una concentración de componente efectivo de 300 ppm, y ácido hidrofúorossilícico en una concentración de componente efectivo de 50 ppm y el pH se ajustó a 4 por NaOH. Mediante el uso de la composición de tratamiento superficial metálica, se condujo el tratamiento superficial a 40°C durante 90 segundos. La proporción Zr/Si fue 27.

Paso de tratamiento de agua caliente

40 El material base metálico tratado superficialmente se trató con agua caliente a 80°C durante 1 minuto.

**Ejemplo Comparativo 1**

El material base metálico se trató superficialmente de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. La proporción Zr/Si fue 20. No se realizó calentamiento y secado.

**Ejemplo Comparativo 2**

45 El material base metálico se trató superficialmente de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1 excepto que no se usó agente que imparte adhesivo. No se realizó calentamiento y secado.

**Ejemplo Comparativo 3**

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que no se usó agente que imparte adhesivo, se usaron 100 ppm de nitrito de sodio como un aditivo, y se usó zirconio en la concentración de 250 ppm en base al contenido de elemento metálico. No se realizó calentamiento y secado.

5 **Ejemplo Comparativo 4**

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que PAA-10C (resina de polialilamina, nombre comercial, fabricado por Nitto Boseki Co.) se usó en una cantidad de 50 ppm como un agente que imparte adhesivo, y se usó nitrato de magnesio en una cantidad de 100 ppm. No se realizó calentamiento y secado.

10 **Ejemplo Comparativo 5**

El material base metálico se trató superficialmente de la misma manera como se describió en el Ejemplo 1, excepto que HIDA se usó en una cantidad de 200 ppm como un agente que mejora la uniformidad y no se usó agente que imparte adhesivo. No se realizó calentamiento y secado.

**Ejemplo Comparativo 6 (ejemplo de referencia)**

15 Se realizó el tratamiento superficial usando fosfato de zinc en base al agente de tratamiento superficial de Surfline GL1/Surfline 6350 (nombre comercial, fabricado por Nippon Paint Co.) como un agente de tratamiento superficial. El tratamiento previo al tratamiento superficial se realizó de acuerdo con el método descrito en el Ejemplo 1. No se realizó calentamiento y secado.

Método de evaluación

20 Uniformidad

La uniformidad se evaluó de acuerdo con el "método de caja de cuatro placas" descrito en la Solicitud de Patente Japonesa no Examinada, Primera Publicación No. Hei 2000-038525. Es decir, como se muestra en la FIG. 1, los materiales metálicos tratados superficialmente de los Ejemplos 1 a 16 y los Ejemplos Comparativos 1 a 6, 9 y 14 se dispusieron de manera que cuatro placas permanecieran en paralelo con una distancia de 20 mm y las partes inferiores de ambos lados y las caras inferiores se sellaron con un material aislante tal como cinta adhesiva de tela para preparar una caja 10. Además, se proporcionaron orificios 5 pasantes de 8 mm de diámetro en las partes inferiores de los materiales 1, 2 y 3 metálicos, excepto para el material 4 metálico.

25 La caja 10 se sumergió en un recipiente 20 de recubrimiento por electrodeposición lleno con un material de recubrimiento por electrodeposición catódica. En este caso, el material de recubrimiento por electrodeposición catódica fluye hacia la caja 10 solamente desde cada orificio 5 pasante.

30 Mientras se agitaba el material de recubrimiento por electrodeposición catódica con un agitador magnético, los materiales 1 a 4 metálicos se conectaron eléctricamente y se dispuso un contraelectrodo 21 a una distancia de 150 mm del material 1 metálico. Se aplicó un voltaje a los materiales 1 a 4 metálicos como un electrodo negativo y el contraelectrodo 21 como un electrodo positivo para conducir un recubrimiento por electrodeposición catódica. El recubrimiento se realizó de manera tal que la tensión se aumentó durante 5 segundos para formar una película de recubrimiento que tenía un espesor de 20 µm en la cara A del material 1 metálico, seguido por el mantenimiento de la tensión durante 175 segundos. La temperatura del baño se ajustó a 30°C en este momento.

35 Los materiales 1 a 4 metálicos recubiertos se lavaron con agua y luego se hornearon a 170°C durante 25 minutos seguido de enfriamiento por aire, a continuación, se midió el espesor de película de la película de recubrimiento formada en la cara A del material 1 metálico proximal al contraelectrodo 21 y el espesor de película de la película de recubrimiento formada sobre la cara G del material 4 metálico más alejado del contraelectrodo 21 y se evaluó la uniformidad en base a la proporción de espesor de película (cara G)/espesor de película (cara A) Cuanto mayor sea el valor, la uniformidad se puede evaluar como más excelente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Apariencia de la película de recubrimiento

45 Se observó la apariencia de las placas recubiertas de materiales metálicos después del recubrimiento y se evaluó la apariencia de la película de recubrimiento de acuerdo con los criterios de evaluación a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

A. uniforme

B: algo no uniforme

50 C: no uniforme

Observación de lodo

El tratamiento de conversión química se realizó en Ejemplos y Ejemplos Comparativos, y la turbidez (generación de lodo) en los agentes de tratamiento de conversión química se comparó visualmente después de 30 días bajo temperatura ambiente para evaluar la capacidad de trabajo de acuerdo con los siguientes criterios de evaluación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

5 A: líquido transparente

B: turbidez ligeramente diluida

C: turbidez

D: generación de depósito (lodo)

Cantidad de película

10 Las placas de prueba obtenidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se midieron con respecto a las cantidades de Zr y Si en las películas de conversión química. La medición se llevó a cabo mediante análisis fluorescente de rayos X. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Prueba Adhesiva Secundaria (SDT)

15 Las placas de prueba obtenidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos se proporcionaron cada una con dos cortes longitudinales paralelos al material base y se sumergieron en una solución acuosa de NaCl al 5% a 50°C durante 480 horas. Después de esto se llevó a cabo el lavado con agua y el secado al aire, luego se adhirió una cinta adhesiva de Ellpack LP-24 (nombre comercial, fabricado por Nichiban Co.) a las partes cortadas y luego se desprendió rápidamente la cinta adhesiva. Se midió el tamaño del ancho más grande (un lado) para el material de recubrimiento adherido a la cinta adhesiva desprendida. Se realizó una prueba similar para placas de acero galvanizado (GA) y placas de aluminio (Al) que fueron tratadas superficialmente y recubiertas por electrodeposición. Los resultados se muestran en la Tabla 1 (unidad: mm).

20

Prueba de corrosión cíclica (CCT)

25 Las placas de prueba obtenidas en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se sellaron con cinta en el borde y la cara posterior y se introdujo una falla de corte transversal (falla hasta el metal) y luego se realizó una prueba de CCT bajo las siguientes condiciones.

30 Es decir, se atomizó continuamente una solución acuosa de NaCl al 5% mantenida a 35°C durante 2 horas dentro de un analizador de atomización salina mantenido a 35°C y humedad del 95%. Luego las muestras se secaron durante 4 horas bajo una humedad del 20% al 30% a 60°C. El ancho hinchado (ambos lados) de la película de recubrimiento se midió después de 200 ciclos, en los que un ciclo corresponde a 3 veces los procedimientos repetidos descritos anteriormente en 24 horas. A - Se realizó una prueba similar para placas de acero galvanizado (GA) y placas de acero de alta resistencia (HT) que habían sido tratadas superficialmente y recubiertas con electrodeposición. Los resultados se muestran en la Tabla 1 (unidad: mm).

[Tabla 1]

	Uniformidad (%)	Aspecto de la Película de Recubrimiento	Lodo	Cantidad de Película			SDT(mm)			CCT(mm)		
				Zr	Si	SPC	GA	AI	SPC	HT	GA	
1	44%	A	B	52	2.7	0	0	0	6	-	-	
2	46%	A	B	51	2.8	0	0	0	6.2	-	-	
3	47%	A	B	55	-	0	0	0	6	-	-	
4	44%	A	B	44	4.3	0	0	0	6	7.5	4.8	
5	47%	A	B	42	3.5	0	0	0	5.8	-	-	
6	48%	A	A	51	-	0	0	0	5.8	7.7	5	
7	44%	A	A	56	2.8	0	0	0	5.9	7	4.9	
8	45%	A	A	54	7.2	0	0	0	6.2	6.8	4.8	
9	48%	A	B	43	-	-	0	0	6	-	-	
10	44%	A	B	44	2.6	0	0	0	6.1	-	-	
11	48%	A	B	55	-	0.4	0	0	5.8	-	-	
12	50%	A	B	52	2.6	0	0	0	6	7.5	5	
13	48%	A	B	55	7	0	0	0	6.2	7.2	5	
14	41%	A	B	48	7	0	0	0	6	7	5	
15	48%	A	B	72	7	0	0	0	6.2	7	4.8	
16	41%	A	B	55	7	0	0	0	6	7.2	5	
1	13%	B	B	52	2.7	0.2	0	0	6.4	13.2	5	
2	12%	B	8	59	-	7.6	1.2	0	10.1	16.8	5.5	
3	13%	B	B	62	-	5.9	8	0	12.0	15.2	6	
4	14%	B	8	63	-	4.5	1	0	10.2	17	5.5	
5	38%	C	A	-	-	10	3	0	20.0	20	8.5	
6	42%	A	D	-	-	2.1	1.2	0	11.5	8.9	5	

(Comparativo)  
Ejemplo

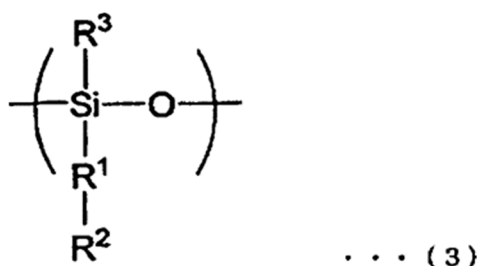
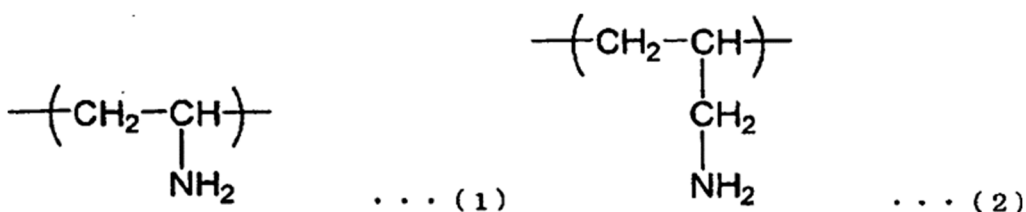
Ejemplo  
Comparativo



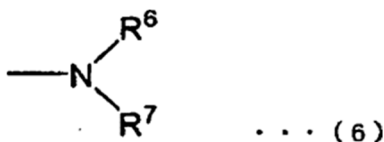
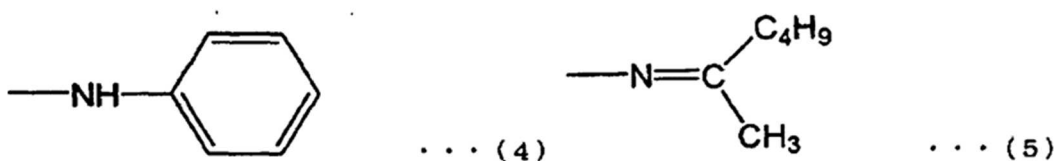
REIVINDICACIONES

1. Un método de tratamiento superficial para mejorar la uniformidad de una película de recubrimiento por electrodeposición catódica, en la que el método de tratamiento superficial forma una película de conversión química sobre un material base metálico poniendo en contacto el material base metálico con una composición de tratamiento superficial metálica que comprende iones de zirconio y/o iones de titanio y un agente que imparte adhesivo caracterizado por ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en el compuesto que contiene silicio (A) y resina que imparte adhesivo (C),

en el que la resina que imparte adhesivo es un compuesto de poliamina que comprende al menos una unidad constituyente representada por las fórmulas químicas (1), (2) y/o (3) mostradas a continuación, y la proporción de la cantidad total de iones de zirconio y/o titanio a la masa del compuesto de poliamina es de 0.1 a 100, y en el que



en la fórmula química (3), R<sup>1</sup> es un grupo alquileo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, R<sup>2</sup> es un grupo sustituyente representado por las siguientes fórmulas químicas (4) a (6) mostradas a continuación, y R<sup>3</sup> es un grupo hidroxilo, un grupo alcoxi que tiene 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, y



en la fórmula química (6), R<sup>6</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo aminoalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono y R<sup>7</sup> es un átomo de hidrógeno o un grupo aminoalquilo que tiene 1 a 6 átomos de carbono, en el que el método de tratamiento superficial comprende un paso de tratamiento superficial donde la composición de tratamiento superficial metálica entra en contacto con el material base metálico y un paso de tratamiento posterior para tratar con calor el material base metálico después del paso del tratamiento superficial, y en la que dicho proceso de tratamiento posterior es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en

- (1) un proceso para tratar en seco el material base metálico bajo presión atmosférica o condiciones presurizadas a 60°C a 190°C durante al menos 30 segundos, y
- (2) un proceso de tratamiento con calor del material base metálico bajo presión atmosférica o condiciones presurizadas en agua caliente a 60°C a 120°C durante 2 segundos a 600 segundos, y en la que se aplica a continuación una película

- de recubrimiento por electrodeposición catódica sobre partes finas de materiales base metálicos con curvas y partes de bolsas.
2. El método de tratamiento superficial de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de tratamiento superficial metálica comprende adicionalmente el compuesto que contiene silicio (A), que es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en sílice, silicofluoruro, un compuesto de silicato soluble, ésteres de silicato, alquilo silicatos y un agente de acoplamiento de silano.
3. El método de tratamiento superficial de acuerdo con la reivindicación 2, en el que, el agente de acoplamiento de silano es aminosilano y/o policondensado de hidrólisis del aminosilano, que tiene al menos un grupo amino en una molécula,
- 10 la cantidad total de iones de zirconio y/o titanio en la composición de tratamiento superficial metálica es 10 ppm a 10000 ppm en base al contenido de elemento metálico, la cantidad total de aminosilano y/o policondensado de hidrólisis del aminosilano en las composiciones de tratamiento superficial metálicas es 1 ppm a 2000 ppm en base al contenido de elementos de silicio, y
- 15 la proporción de la cantidad total de elementos de zirconio y/o titanio a la cantidad total de elemento de silicio contenido en el aminosilano y/o policondensado de hidrólisis del aminosilano es 0.5 a 500.
4. El método de tratamiento superficial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la composición de tratamiento superficial metálica comprende adicionalmente el ion metálico que imparte adhesivo (B), que es al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en magnesio, zinc, calcio, aluminio, galio, indio, cobre, hierro, manganeso, níquel, cobalto, plata y estaño.
- 20 5. El método de tratamiento superficial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de tratamiento superficial metálica comprende adicionalmente resina que imparte adhesivo (C), que es al menos una seleccionada del grupo que consiste en un compuesto de isocianato bloqueado y una resina de melamina.
6. El método de tratamiento superficial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición de tratamiento superficial metálica tiene un pH de 1.5 a 6.5.
7. El método de tratamiento superficial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición de tratamiento superficial metálica comprende además al menos un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, persulfato, ácido fosfórico, ácido clorhídrico, ácido brómico, ácido clórico, peróxido de hidrógeno,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{WO}_4$   $\text{H}_2\text{MoO}_4$ , y respectiva sal de cada uno de ellos.
- 30 8. El método de tratamiento superficial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la composición de tratamiento superficial metálica comprende además al menos un tipo de agente estabilizante seleccionado del grupo que consiste en un ácido hidroxilo, un aminoácido, un ácido aminocarboxílico, un ácido aromático, un compuesto de ácido sulfónico y un anión polivalente.
- 35 9. Un material metálico obtenido mediante el tratamiento de un material base metálico con el método de tratamiento superficial de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

Fig. 1

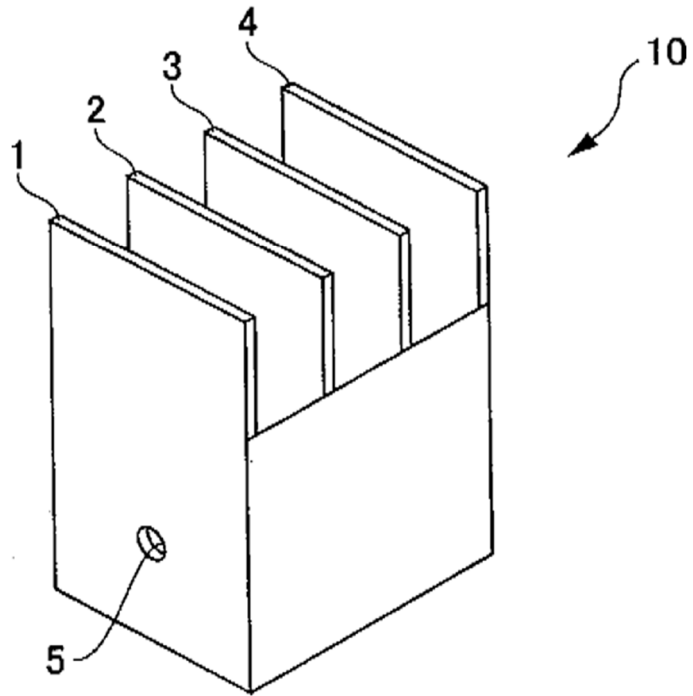


Fig. 2

