

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 391**

51 Int. Cl.:

**C23C 26/00** (2006.01)  
**C09D 5/10** (2006.01)  
**C09D 133/00** (2006.01)  
**H01M 2/02** (2006.01)  
**H01M 4/13** (2010.01)  
**H01M 4/66** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.10.2013 PCT/JP2013/077203**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14057899**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2013 E 13844902 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2907897**

54 Título: **Agente de tratamiento de superficie y método de tratamiento de superficie**

30 Prioridad:

**12.10.2012 JP 2012227375**

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

**12.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YASUDA, KAZUFUMI;  
HIRASAWA, HIDEKIMI;  
TSUGE, KENJI;  
MIZUNO, AKIHIRO y  
SHIZUKA, RYOHEI**

74 Agente/Representante:

**MARTÍN BADAJOZ, Irene**

ES 2 663 391 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Agente de tratamiento de superficie y método de tratamiento de superficie

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a un agente de tratamiento de superficie y a un método de tratamiento de superficie para tratar una superficie de un sustrato de metal.

**10 Técnica anterior**

Hasta ahora, una superficie de un sustrato de metal se ha sometido a un procesamiento por laminación para proteger la superficie del sustrato de metal y para aplicar un diseño. Una película laminada que va a laminarse sobre la superficie del sustrato de metal tiene excelente elaborabilidad, resistencia a la corrosión y propiedades de barrera de contenidos. A diferencia de un material de recubrimiento, la película laminada está libre de la volatilización de un disolvente orgánico, en la etapa de aplicación al sustrato de metal, y se prefiere en vista del entorno de producción. Por tanto, la película laminada se usa ampliamente como materiales de protección de las superficies de los sustratos de metal para empaquetamiento que va a prerrecubrirse en forma de una bobina o una lámina, tal como latas de comida, latas de diseño, carcasas de condensadores, y elementos de baterías.

La película laminada tiene las excelentes propiedades mencionadas anteriormente. Sin embargo, en un material en el que una superficie de un sustrato de metal se somete a un procesamiento por laminación, una película laminada a veces se desprendía del sustrato de metal, debido a la insuficiente adhesión entre el sustrato de metal y la película laminada, en el caso de someter el material laminado a un procesamiento de alto nivel como material de empaquetamiento, o en el caso de añadir contenidos al material de empaquetamiento tras el procesamiento, y someter entonces a un tratamiento térmico. El desprendimiento de la película laminada del sustrato de metal afectó al aspecto estético del material laminado para provocar principalmente un deterioro de la resistencia a la corrosión del material laminado.

Para resolver estos problemas en el material laminado, el documento de patente 1, divulga una tecnología en la que se forma una capa de tratamiento de superficie sobre la superficie de un sustrato de metal usando una composición de tratamiento de superficie de metal antes de un procesamiento por laminación para mejorar la adhesión entre la película laminada y el sustrato de metal. El documento de patente 2 divulga, como una composición de tratamiento de superficie de metal usada en el tratamiento de superficie con un agente de tratamiento de superficie de un sustrato de metal basado en aluminio, una composición de tratamiento de superficie de metal que contiene un compuesto de circonio básico y/o un compuesto de cerio, una resina que contiene grupo carboxilo y una resina acrílica que contiene grupo oxazolona, y está libre de flúor, y el documento también divulga que es posible aplicar un material de metal, en el que un sustrato de metal de aluminio tratado con tal composición de tratamiento de superficie de metal se somete a un procesamiento por laminación, para la carcasa exterior de una batería.

Los documentos de patente 3 y 4 divulgan que se usa un material, en el que una película laminada está unida a una superficie de un sustrato de metal, como un elemento de batería para una batería de iones de litio. Tal como se mencionó anteriormente, cuando se usa, como elemento de batería, el material en el que una película laminada está unida a la superficie de un sustrato de metal, se requiere una adhesión notablemente elevada entre la película laminada y el sustrato de metal ya que es necesario que aguante suficientemente el uso a lo largo de un periodo largo de tiempo. Cuando se usa el material mencionado anteriormente como elemento de batería, se requieren también excelente resistencia a la corrosión (particularmente, resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) ya que el material está constantemente expuesto a una disolución electrolítica.

El documento JP 2011-065834 A describe un empaquetamiento exterior para una batería de iones de litio formada laminando una capa adhesiva, una capa de lámina de aluminio, una capa de recubrimiento, una capa de resina adhesiva, y una capa sellante en una superficie de una capa de sustrato en este orden. La capa de recubrimiento contiene un polímero aniónico (A), un reticulante (B) que reticula el polímero aniónico (A), un compuesto de fósforo (C), y un óxido de elemento de tierras raras (D).

El documento JP 2007-246688 A se refiere a una composición de recubrimiento que comprende un polímero catiónico, un agente de reticulación para reticular el polímero catiónico, y un disolvente como componentes esenciales, y un sol de óxido basado en elementos de tierras raras en una cantidad del 0,1 al 30% en peso por del 70 al 99,9% en peso del componente de resina del polímero catiónico que contiene el agente de reticulación.

[Documento de patente 1] Solicitud de patente japonesa no examinada, publicación n.º 2008-183523

[Documento de patente 2] Solicitud de patente japonesa no examinada, publicación n.º 2009-84516

[Documento de patente 3] Solicitud de patente japonesa no examinada, publicación n.º 2011-76735

[Documento de patente 4] Solicitud de patente japonesa no examinada, publicación n.º 2011-187386

## Divulgación de la invención

### 5 Problemas que se van a resolverse por la invención

Sin embargo, en algunos de los materiales laminados divulgados en los documentos de patente 1 a 4, la adhesión de laminados es altamente evaluada. Sin embargo, todos los materiales laminados fueron deficientes en la resistencia a la corrosión.

10 Se ha hecho la presente invención para resolver los problemas mencionados anteriormente, y un objeto de la misma es proporcionar un agente de tratamiento de superficie que pueda conferir una excelente resistencia a la corrosión mientras potencia la adhesión entre una capa que contiene resina, tal como una película laminada, y una superficie de un sustrato de metal, y un método de tratamiento de superficie.

### 15 Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores han estudiado intensamente para solucionar los problemas mencionados anteriormente. Como resultado, se ha encontrado que los problemas mencionados anteriormente, pueden resolverse usando un agente de tratamiento de superficie que contiene una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo, un compuesto que contiene grupo oxazolina y partículas de metal específicas tal como se define en la reivindicación 1, en un tratamiento de superficie de una superficie de un sustrato de metal, y así completar la presente invención.

25 Para lograr el objeto mencionado anteriormente, la presente invención proporciona un agente de tratamiento de superficie para tratar una superficie de un sustrato de metal, que comprende: una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo, un compuesto que contiene grupo oxazolina y partículas de metal, en el que las partículas de metal están compuestas por óxido de metal, tienen un diámetro de partícula promedio en número de 5 a 500 nm tal como se mide mediante un método de dispersión de luz dinámica, y son partículas que contienen al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Nb, Ca y Nd.

30 Las partículas de metal están preferiblemente en forma de un sol de óxido de niobio.

35 El contenido de las partículas de metal es preferiblemente de desde el 0,05 hasta el 2,5% en masa en cuanto al óxido de metal basado en la cantidad total del agente de tratamiento de superficie.

40 Una razón en masa de la cantidad total del contenido de la resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo y el contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina con respecto al contenido de las partículas de metal en cuanto al óxido de metal [(la cantidad total del contenido de la resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo y el contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina)/(el contenido de las partículas de metal en cuanto al óxido de metal)] es preferiblemente de desde 0,4 hasta 7,5.

45 La presente invención también proporciona un método de tratamiento de superficie, que comprende aplicar el agente de tratamiento de superficie mencionado anteriormente sobre una superficie de un sustrato de metal para formar una película tratada en superficie.

La película tratada en superficie contiene preferiblemente metal derivado de las partículas de metal en la cantidad de 20 hasta 600 mg/m<sup>2</sup> en cuanto al óxido de metal.

### 50 Efectos de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar un agente de tratamiento de superficie y un método de tratamiento de superficie que pueda conferir una resistencia a la corrosión excelente mientras potencia la adhesión entre una capa que contiene resina, tal como una película laminada, y una superficie de un sustrato de metal. El material de metal tratado con el agente de tratamiento de superficie de la presente invención puede usarse preferiblemente como un elemento de metal para una batería para la cual se requieren excelente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali.

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

Se describirán a continuación realizaciones de la presente invención. La presente invención no se limita a las siguientes realizaciones.

65 Agente de tratamiento de superficie

Un agente de tratamiento de superficie para tratar una superficie de un sustrato de metal de la presente realización

comprende una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo, un compuesto que contiene grupo oxazolona y partículas de metal, y las partículas de metal están compuestas por óxido de metal, tienen un diámetro de partícula promedio en número de 5 a 500 nm tal como se mide mediante un método de dispersión de luz dinámica, y contiene al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Nb, Ca y Nd.

El sustrato de metal tratado con el agente de tratamiento de superficie de la presente realización incluye una película compuesta por una película tratada en superficie sobre la superficie de un sustrato de metal. Tal como se usa en el presente documento, "material de metal" quiere decir un material en el que una capa que contiene resina, tal como una película de resina, se lamina sobre la película tratada en superficie de un sustrato de metal que incluye una película tratada en superficie.

En la presente realización, la película tratada en superficie formada sobre el sustrato de metal puede aplicarse ampliamente para un sustrato de metal que requiere un procesamiento por laminación debido a que tiene una adhesión notablemente satisfactoria tanto con la película de resina como con el sustrato de metal, y es eficaz particularmente para potenciar la adhesión entre una superficie de un elemento de metal para una batería y una película de resina.

También es posible potenciar la resistencia a la corrosión (particularmente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali requerida cuando se usa el material de metal como elemento para una batería) del sustrato de metal mediante la formación de la película mencionada anteriormente que incluye una película tratada en superficie sobre la superficie del material de metal.

[Sustrato de metal]

El agente de tratamiento de superficie de la presente realización puede usarse en diversos sustratos de metal tales como hierro, SUS, aluminio, aleación de aluminio, cobre y aleación de cobre. El sustrato de metal puede usarse para diversas aplicaciones tales como una lata, un intercambiador de calor, y un elemento de metal para una batería, siempre que una capa que contenga resina orgánica se lamina sobre la película tratada en superficie. Particularmente, el material de metal puede usarse preferiblemente para el elemento de metal para una batería. El elemento de metal para una batería está compuesto por metal usado como elementos de baterías tales como un material de empaquetamiento y electrodo para una batería, y los ejemplos de los mismos incluyen elementos hechos de aluminio, aleación de aluminio, cobre, aleación de cobre y SUS. Se prefiere usar, como elemento de metal para una batería, elementos de aluminio, aleación de aluminio, cobre y aleación de cobre ya que tienen una elaborabilidad satisfactoria y excelente resistencia a la corrosión, y presentan también una adhesión notablemente satisfactoria con la película de resina usando el agente de tratamiento de superficie de la presente realización. No hay una limitación particular en la forma del elemento de metal para una batería, y el elemento de metal para una batería puede formarse para dar la forma deseada dependiendo de las aplicaciones.

[Resina acrílica que tiene grupo carboxilo y grupo hidroxilo]

Una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo es una resina que incluye una unidad repetitiva derivada de un monómero (met)acrílico que contiene grupo carboxilo. Los ejemplos del monómero met(acrílico) que contiene grupo carboxilo incluyen, pero no están limitados particularmente a, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido isocrotonico y ácido maleico. Estas resinas pueden usarse solas, o dos resinas más pueden usarse en combinación.

Algunos de los grupos carboxilo contribuyen a la formación de una película tratada en superficie densa, mediante la reacción con grupos oxazolona del compuesto que contiene grupo oxazolona mencionado a continuación. La película tratada en superficie densa potencia la resistencia al ácido fluorhídrico y la resistencia al álcali del material de metal. Los grupos carboxilo que permanecen en la película tratada en superficie, contribuyen a potenciar la adhesión entre una película tratada en superficie y una película de resina, la adhesión entre una película tratada en superficie y una superficie de un sustrato de metal, y la adhesión entre una película tratada en superficie y una película de recubrimiento de conversión química.

La resina acrílica que tiene un grupo carboxilo tiene también un grupo hidroxilo. La resina acrílica que tiene un grupo hidroxilo es una resina que incluye una unidad repetitiva derivada de un monómero met(acrílico) que contiene grupo hidroxilo. Los ejemplos del monómero met(acrílico) que contiene grupo hidroxilo incluyen, pero no están limitados particularmente a, (met)acrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, alcohol alílico, alcohol metacrílico, y un aducto de (met)acrilato de hidroxietilo y  $\epsilon$ -caprolactona. Estos monómeros met(acrílicos) que contienen grupo hidroxilo pueden usarse solos, o pueden usarse en combinación dos o más monómeros met(acrílicos) que contienen grupo hidroxilo.

Cuando la resina acrílica tiene tanto un grupo carboxilo como un grupo hidroxilo, el grupo carboxilo y el grupo hidroxilo están unidos mediante hidrógeno entre sí en una película tratada en superficie, y contribuyen así a la formación de una película tratada en superficie más densa.

La resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo tiene preferiblemente un peso molecular de 2.000

a 100.000.

5 La resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo tiene preferiblemente un índice de acidez, como contenido de resina sólida, de 400 a 750 mg de KOH/g, y más preferiblemente de 500 a 650 mg de KOH/g. Cuando el índice de acidez cumple el intervalo mencionado anteriormente, no solo la adhesión entre una película laminada y una capa que contiene resina, sino también la adhesión entre una superficie de un sustrato de metal y una película de recubrimiento de conversión química, se vuelve satisfactoria.

10 La resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo tiene preferiblemente un índice de hidróxido de 50 a 200 mg de KOH/g, y más preferiblemente de 70 a 120 mg de KOH/g. Cuando el índice de hidróxido cumple el intervalo mencionado anteriormente, no solo la adhesión con una capa que contiene resina, tal como una película laminada, sino también la adhesión con una superficie de un sustrato de metal o una película de recubrimiento de conversión química se vuelve satisfactoria.

15 [Compuesto que contiene grupo oxazolina]

El compuesto que contiene grupo oxazolina no está limitado particularmente siempre y cuando tenga un grupo oxazolina.

20 Concretamente, el compuesto que contiene grupo oxazolina no está limitado particularmente, siempre que sea un compuesto que tiene una pluralidad de grupos oxazolina en la molécula, y sea posible usar, por ejemplo, una resina que contiene grupo oxazolina en la que una cadena principal es un esqueleto de acrílico, una resina que contiene grupo oxazolina en la que una cadena principal es un esqueleto de estireno/acrílico, una resina que contiene grupo oxazolina en la que una cadena principal es un esqueleto de estireno, y una resina que contiene grupo oxazolina en la que una cadena principal es un esqueleto de acrílico. Es posible usar, como resina acrílica que contiene grupo oxazolina, resinas acrílicas comercialmente disponibles, por ejemplo, "Epocross WS300" (nombre comercial, fabricada por Nippon Shokubai Co., Ltd.), "Epocross WS500" (nombre comercial, fabricada por Nippon Shokubai Co., Ltd.), "Epocross WS700" (nombre comercial, fabricada por Nippon Shokubai Co., Ltd.), y "NK Linker FX" (nombre comercial, fabricada por Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.). Cuando se usa una resina que contiene grupo oxazolina como compuesto que contiene grupo oxazolina, un índice de oxazolina de la resina que contiene grupo oxazolina es preferiblemente de desde 120 a 240 (g (contenido de sólido)/equivalente). El índice de oxazolina (g (contenido de sólido)/equivalente) se define como masa de resina por mol de grupo oxazolina.

35 El grupo oxazolina del compuesto que contiene grupo oxazolina contribuye a la formación de una película tratada en superficie densa mediante la reacción con el grupo carboxilo de la resina acrílica mencionada anteriormente que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo, y por tanto permite una mejora en la resistencia a la corrosión (particularmente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) del material de metal. El grupo oxazolina que permanece en la película tratada en superficie contribuye a una mejora en la adhesión entre una capa que contiene resina, tal como una película laminada, y una película tratada en superficie.

[Partículas de metal]

45 Las partículas de metal están compuestas por óxido de metal.

50 Las partículas de metal contenidas en el agente de tratamiento de superficie según la presente realización son partículas que contienen al menos un metal (elemento) seleccionado de Nb, Ca y Nd. Cuando las partículas de metal están contenidas en el agente de tratamiento de superficie, se mejora la resistencia a la corrosión (particularmente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) del material de metal. Se estima que se ejerce este efecto por la resistencia a la corrosión de partículas de metal *per se*, o mediante la formación de reticulación inorgánica como resultado de una reacción de las partículas de metal con una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo o un compuesto que contiene grupo oxazolina. Es posible usar, como partículas de metal, tipos plurales de partículas de metal en combinación.

55 Las partículas de metal tienen un diámetro de partícula promedio en número de 5 a 500 nm, como el tamaño. Pueden existir en un estado de estar dispersos de manera estable en un agente de tratamiento de superficie. Es posible usar, como forma de las partículas de metal, cualquier forma tal como de esfera verdadera, casi de esfera, escama, aguja, lámina o placa siempre que la forma sea adecuada para el objeto de la presente invención. El diámetro de partícula promedio en número de las partículas de metal se mide basándose en un método de dispersión de luz dinámica.

60 Las partículas de metal son partículas de metal compuestas por óxido de metal en vista de la facilidad de manipulación y disponibilidad. Las partículas de metal son preferiblemente partículas que contienen Nb, y más preferiblemente en forma de sol de óxido de niobio ya que puede mejorarse la resistencia a la corrosión (particularmente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) del material de metal.

5 Con el fin de potenciar la adhesión entre la película tratada en superficie y el sustrato de metal, y la adhesión entre la película tratada en superficie y la capa que contiene resina, tal como una película laminada, para potenciar de ese modo la resistencia a la corrosión (particularmente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) del material de metal, se permite que el agente de tratamiento de superficie contenga las partículas de metal mencionadas anteriormente. Además, el contenido de cada componente del agente de tratamiento de superficie se ajusta preferiblemente dentro del intervalo mencionado a continuación.

10 El contenido de una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo basado en el contenido de componente sólido total en el agente de tratamiento de superficie está preferiblemente dentro de un intervalo de desde el 10 hasta el 80% en masa desde el punto de vista de que pueda potenciar los efectos de la presente realización. El contenido de la resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo es más preferiblemente de desde el 15 hasta el 75% en masa, y todavía más preferiblemente de desde el 40 hasta el 70% en masa.

15 El contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina basado en el contenido de componente sólido total en el agente de tratamiento de superficie está preferiblemente dentro de un intervalo de desde el 1 hasta el 40% en masa desde el punto de vista de que pueda potenciar los efectos de la presente realización. El contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina es más preferiblemente de desde el 5 hasta el 35% en masa, y todavía más preferiblemente de desde el 5 hasta el 15% en masa.

20 Una razón en masa del contenido de sólido de una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo con respecto al contenido de sólido de un compuesto que contiene grupo oxazolina (resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo/compuesto que contiene grupo oxazolina) en el agente de tratamiento de superficie es preferiblemente de desde 0,5 hasta 10 desde el punto de vista de que pueda potenciar los efectos de la presente realización. La razón en masa mencionada anteriormente del contenido de sólido (resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo/compuesto que contiene grupo oxazolina) es preferiblemente de desde 0,5 hasta 5.

25 El contenido de las partículas de metal en el agente de tratamiento de superficie es preferiblemente de desde el 0,05 hasta el 3,5% en masa en cuanto al óxido de metal basándose en la cantidad total del agente de tratamiento de superficie desde el punto de vista de que pueda potenciar la adhesión entre una capa que contiene resina, tal como una película laminada, y una superficie de un sustrato de metal, y también conferir resistencia a la corrosión elevada (particularmente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) al material de metal. El contenido de las partículas de metal es más preferiblemente de desde el 0,05 hasta el 2,5% en masa, y todavía más preferiblemente de desde el 0,1 hasta el 1,5% en masa.

30 Una razón en masa de la cantidad total del contenido de la resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo y el contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina con respecto al contenido de las partículas de metal en cuanto al óxido de metal [(la cantidad total del contenido de la resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo y el contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina)/(el contenido de las partículas de metal en cuanto al óxido de metal)] en el agente de tratamiento de superficie es preferiblemente de desde 0,1 hasta 10 desde el punto de vista de que pueda potenciar la adhesión entre una capa que contiene resina, tal como una película laminada, y una superficie de un sustrato de metal, y también conferir resistencia a la corrosión elevada (particularmente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) al material de metal. La razón en masa [(la cantidad total del contenido de la resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo y el contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina)/(el contenido de partículas de metal en cuanto al óxido de metal)] es más preferiblemente de desde 0,4 hasta 7,5.

35 El contenido de componente sólido total del agente de tratamiento de superficie es preferiblemente desde el 0,05 hasta el 8% en masa desde el punto de vista de que pueda potenciar además los efectos mencionados anteriormente. El contenido de componente sólido total del agente de tratamiento de superficie es preferiblemente de desde el 0,6 hasta el 5% en masa. El agente de tratamiento de superficie puede contener, como componentes distintos de los componentes mencionados anteriormente, por ejemplo, catalizadores, reguladores de la viscosidad, agentes antimicrobianos, tensioactivos, agentes antiespumantes, y agentes de prevención del óxido, siempre que los efectos de la presente realización no se vean afectados.

[Tratamiento de conversión química]

40 Una película de recubrimiento de conversión química puede formarse sobre la superficie de un sustrato de metal realizando un tratamiento de conversión química usando un agente de tratamiento de conversión química que contiene circonio, vanadio y aluminio antes de un tratamiento de superficie del sustrato de metal usando el agente de tratamiento de superficie según la presente invención. Tal como se mencionó anteriormente, se forma una película multicapa compuesta por una película de recubrimiento de conversión química y una película tratada en superficie sobre la superficie de un sustrato de metal realizando un tratamiento de superficie después de realizar un tratamiento de conversión química de la superficie del sustrato de metal.

El agente de tratamiento de conversión química usado en el caso de realizar un tratamiento de conversión química antes de realizar un tratamiento de superficie del sustrato de metal usando el agente de tratamiento de superficie según la presente realización contiene iones de circonio, vanadio y aluminio, y el contenido de iones de circonio en el agente de tratamiento de conversión química es preferiblemente de desde 50 hasta 20.000 ppm en masa, más preferiblemente desde 100 hasta 10.000 ppm en masa, y todavía más preferiblemente desde 200 hasta 10.000 ppm en masa, en cuanto al metal. El contenido de iones de vanadio es preferiblemente de desde 10 hasta 20.000 ppm en masa, más preferiblemente desde 50 hasta 10.000 ppm en masa, y todavía más preferiblemente desde 100 hasta 8.000 ppm en masa, en cuanto al metal. El circonio, vanadio y aluminio contenidos en el agente de tratamiento de conversión química existen en forma de diversos iones que incluyen iones complejos. Por tanto, tal como se usa en el presente documento, el respectivo contenido de circonio, titanio y vanadio quiere decir los valores en cuanto al elemento de metal de diversos iones.

Los iones de circonio experimentan un cambio dependiendo de una reacción química, de ese modo, se forma un precipitado de compuesto de circonio principalmente de hidróxido de circonio sobre la superficie de un sustrato de metal. Los ejemplos de un compuesto de circonio como fuente de iones de circonio incluyen, además de compuestos de circonio tales como ácido fluorocircónico y fluoruro de circonio, sales tales como litio, sodio, potasio y amonio de las mismas. También es posible usar aquellos preparados disolviendo el compuesto de circonio tal como hidróxido de circonio en un fluoruro tal como ácido fluorhídrico. En el caso de contener flúor, como estos compuestos de circonio, estos compuestos tienen una función de grabar una superficie de un sustrato de metal.

Se forma una película de recubrimiento de conversión química que contiene vanadio, junto con circonio, incluyendo iones de circonio e iones de vanadio en el agente de tratamiento de conversión química.

Es posible usar, como compuesto de vanadio que es una fuente de elemento vanadio, compuestos de vanadio en los que el vanadio tiene de dos a cinco valencias. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen ácido metavanádico, metavanadato de amonio, metavanadato de sodio, pentóxido de vanadio, oxitricloruro de vanadio, sulfato de vanadilo, nitrato de vanadilo, fosfato de vanadilo, óxido de vanadio, dióxido de vanadio, oxiacetilacetato de vanadio y cloruro de vanadio.

Cuando el agente de tratamiento de conversión química contiene iones de vanadio, se forma sobre la superficie de un sustrato de metal un precipitado de vanadio compuesto principalmente de óxido de vanadio. Más específicamente, los iones de vanadio se convierten en óxido de vanadio a través de una reacción de reducción, de ese modo, se forma un precipitado de vanadio sobre la superficie del sustrato de metal.

A diferencia del precipitado de circonio que tiene propiedades que pueden recubrir totalmente la superficie del sustrato de metal, a excepción de algunas partes de la superficie, el precipitado de vanadio tiene propiedades que pueden hacer precipitar probablemente sobre los productos de segregación en los cuales el precipitado de circonio es menos probable que se forme en la superficie del sustrato de metal. De ese modo, el precipitado de circonio y el precipitado de vanadio permiten la formación de una película de recubrimiento de conversión química que es densa y que tiene una elevada capacidad de recubrimiento.

El agente de tratamiento de conversión química contiene iones de aluminio. En el caso en el que el sustrato de metal a tratar sea aluminio, los iones de aluminio también eluyen en el agente de tratamiento de conversión química desde el sustrato de metal. Una reacción de tratamiento de conversión química puede acelerarse añadiendo de forma positiva iones de aluminio. Los ejemplos de la fuente de iones de aluminio incluyen aluminatos tales como nitrato de aluminio, sulfato de aluminio, fluoruro de aluminio, óxido de aluminio, alumbre, silicato de aluminio y aluminato de sodio; y sales de fluoroaluminio tales como fluoroaluminato de sodio.

Tal como se mencionó anteriormente, en el agente de tratamiento de conversión química, el contenido de iones de circonio es preferiblemente de desde 50 hasta 20.000 ppm en masa, más preferiblemente desde 100 hasta 10.000 ppm en masa, y todavía más preferiblemente desde 200 hasta 10.000 ppm en masa, en cuanto al metal. El contenido de iones de vanadio es preferiblemente de desde 10 hasta 20.000 ppm en masa, más preferiblemente desde 50 hasta 10.000 ppm en masa, y todavía más preferiblemente desde 100 hasta 8.000 ppm en masa, en cuanto al metal. El uso de una película de recubrimiento de conversión química formada por un agente de tratamiento de conversión química, que cumple estas condiciones y contiene los componentes mencionados anteriormente, en combinación con la película tratada en superficie mencionada anteriormente permite potenciar suficientemente la adhesión entre una superficie de un sustrato de metal y una capa que contiene resina, tal como una película laminada, y por tanto potenciar suficientemente la resistencia a la corrosión (particularmente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) del material de metal.

El contenido de iones de aluminio es preferiblemente de desde 50 hasta 1.000 ppm en masa. El contenido de iones de aluminio es más preferiblemente de desde 100 hasta 500 ppm en masa.

El agente de tratamiento de conversión química puede contener ion de flúor libre. Los iones de flúor libres aceleran el grabado de una superficie de un metal de aluminio en una etapa inicial.

Los ejemplos de fuente de iones de flúor libres incluyen ácidos fluorhídricos y sales de los mismos tales como ácido fluorhídrico, hidrogenofluoruro de amonio, ácido fluorhídrico de circonio y ácido fluorhídrico de titanio; fluoruros de metal tales como fluoruro de sodio, fluoruro de aluminio, fluoruro de circonio y fluoruro de titanio; y fluoruro de amonio. En el caso en el que se use fluoruro de circonio o fluoruro de aluminio como fuente de iones de flúor libres, estos compuestos sirven también como fuente de iones de circonio o iones de aluminio.

En el caso en el que el sustrato de metal sea aluminio y los iones de flúor libres estén contenidos en el agente de tratamiento de conversión química, los iones de flúor libres están unidos con aluminio precipitado de una superficie de metal de aluminio para formar fluoruro de aluminio.

El tratamiento de conversión química continuo del metal de aluminio provoca un incremento gradual en el contenido de fluoruro de aluminio en el agente de tratamiento de conversión química. Si el agente de tratamiento de conversión química no contiene fluoruro de aluminio antes del tratamiento de conversión química, un estado del agente de tratamiento de conversión química varía en gran medida como un tratamiento de conversión química de una superficie de superficie de metal de aluminio se realiza de forma continua, y por tanto este cambio puede suprimir la formación de una película de recubrimiento de conversión química estable. Por tanto, se prefiere que se permita que el agente de tratamiento de superficie contenga fluoruro de aluminio que sirve como fuente de iones de flúor libres e iones de aluminio.

El agente de tratamiento de conversión química puede contener componentes distintos de los componentes mencionados anteriormente siempre que los efectos de la presente realización no se vean afectados. El agente de tratamiento de conversión química puede contener, por ejemplo, iones de metal de manganeso, cinc, cerio, cromo trivalente, magnesio, estroncio, calcio, estaño, cobre y hierro; agentes de prevención del óxido, por ejemplo, compuesto de fósforo tales como ácido fosfónico, ácido fosfórico y ácido fosfórico condensado; compuestos de poli(ácido carboxílico) tales como poli(ácido acrílico), un copolímero de ácido acrílico-ácido maleico y un grupo carboxilo que contiene resina acrílica; compuestos de poliamina tales como polivinilamina y polialilamina; y diversos agentes de acoplamiento de silano tales como aminosilano y epoxisilano.

También es posible usar el agente de tratamiento de conversión química, que se usa en el caso de realizar un tratamiento de conversión química antes de realizar un tratamiento de superficies usando el agente de tratamiento de superficie según la presente realización, como agente de tratamiento de conversión química del tipo en el que, en el caso en el que una superficie de un sustrato de metal se someta a un tratamiento de conversión química, se produce un cambio en el pH cerca de la superficie debido a una reacción de grabado para, de ese modo, hacer precipitar un componente, que podría servir como una película tratada química, y por tanto formar un película tratada química (a veces denominada "agente de tratamiento de conversión química de tipo reacción"). También es posible usar el agente de tratamiento de conversión química como agente de tratamiento de conversión química del tipo en el que se forma una película tratada química sobre la superficie de un sustrato de metal mediante la aplicación sobre la superficie del sustrato de metal, seguido por secado (a veces denominada "agente de tratamiento de conversión química de tipo recubrimiento").

El agente de tratamiento de conversión química tiene preferiblemente un pH de 1 a 6. Cuando el pH es 1 o mayor, la película de recubrimiento de conversión química puede formarse sin provocar un exceso de grabado debido al agente de tratamiento de conversión química. Cuando el pH es 6 o menor, puede formarse una cantidad suficiente de una película de recubrimiento de conversión química sin provocar un grabado insuficiente. El pH del agente de tratamiento de conversión química puede ajustarse usando un ácido o álcali común, tal como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido orgánico, amoniaco o un compuesto de amina.

El método de tratamiento de conversión química no está limitado particularmente y puede ser cualquier método tal como un método de pulverización, un método de inmersión, método de recubrimiento por rodillos o método de recubrimiento por barras. La temperatura del agente de tratamiento de conversión química es preferiblemente de desde 5 hasta 70°C. Cuando se usa como agente de tratamiento de conversión química de tipo reacción, el tiempo de tratamiento de conversión química es preferiblemente de desde 5 hasta 300 segundos, y más preferiblemente desde 10 hasta 120 segundos. Tras el tratamiento de conversión química, seguido por lavado con agua, puede realizarse un tratamiento de superficie como etapa posterior, o puede realizarse también un tratamiento de superficie sin realizar lavado con agua.

En el caso de llevarse a cabo el tratamiento de conversión química, se calienta preferiblemente una película de recubrimiento de conversión química y se seca antes de realizar el tratamiento de superficies como etapa posterior. La temperatura de calentamiento/secado es preferiblemente de desde 40 hasta 280°C, y más preferiblemente desde 80 hasta 180°C. El tiempo de calentamiento/secado es, preferiblemente de desde 10 hasta 300 segundos, y más preferiblemente desde 30 hasta 150 segundos. Es posible formar una excelente película de recubrimiento de conversión química satisfaciendo estas condiciones de tratamiento de conversión química y condiciones calentamiento/secado.

[Método de tratamiento de superficie]

No hay una limitación particular sobre el método en el que un agente de tratamiento de superficie se aplica sobre la superficie de un sustrato de metal sin formar una película de recubrimiento de conversión química o tras formar la película de recubrimiento de conversión química.

Los ejemplos del método incluyen un método de recubrimiento por rodillos, un método de recubrimiento por barras, un método de tratamiento de pulverización y un método de tratamiento de inmersión. Tras someter el sustrato de metal a tratamiento de superficie usando uno cualquiera de los agentes de tratamiento de superficie mencionados a continuación para formar una película tratada en superficie sobre la superficie del sustrato de metal, una película tratada en superficie de un sustrato de metal se seca calentando a de 40 a 160°C durante de 2 a 60 segundos. Puede obtenerse por secado un sustrato de metal con una película tratada en superficie.

La película tratada en superficie contiene preferiblemente metal derivado de las partículas de metal en la cantidad de 5 a 700 mg/m<sup>2</sup> en cuanto al óxido de metal. "En cuanto al óxido de metal" quiere decir que la masa de metal (elemento) se convierte en masa de óxido de metal en el supuesto de que el metal entero (elemento) en partículas de metal sea óxido de metal. El ajuste del contenido de partículas de metal en la película tratada en superficie dentro del intervalo mencionado anteriormente permite aumentar la adhesión entre una capa de resina orgánica, tal como una película laminada, y una superficie de un sustrato de metal, y por tanto conferir una alta resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali del material de metal.

La película tratada en superficie contiene más preferiblemente metal derivado de las partículas de metal en la cantidad de 20 a 600 mg/m<sup>2</sup>, y todavía más preferiblemente, de 25 a 350 mg/m<sup>2</sup> en cuanto al óxido de metal. El control de la viscosidad de un agente de tratamiento de superficie permite ajustar la cantidad de la película tratada en superficie.

[Capa que contiene la resina]

Los ejemplos de la resina orgánica que forma la capa que contiene resina incluyen, pero no están limitados particularmente a, resinas orgánicas tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(naftalato de etileno) (PEN), polipropileno (PP), policarbonato (PC), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), triacetilcelulosa (TAC), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(alcohol vinílico) (PVA), poliéster, poliolefina, poliuretano, nailon y acrílico. La capa que contiene resina puede formarse aplicando un líquido de recubrimiento que contiene una resina orgánica sobre la película tratada en superficie, o uniendo una película laminada que contiene una resina orgánica sobre una película tratada en superficie.

Los ejemplos del método de aplicar un líquido de recubrimiento que contiene una resina orgánica sobre la película tratada en superficie incluyen, pero no se limitan a, un método de pulverización, un método de inmersión, método de recubrimiento por rodillos y un método de recubrimiento por barras.

Los ejemplos del método para unir una película laminada sobre una película tratada en superficie incluyen, pero no están limitados particularmente a, un método de procesamiento por laminación en seco y un método de procesamiento por laminación de extrusión.

[Material de metal]

Un material de metal es aquel en el que, en una capa de resina orgánica, tal como una película laminada, se forma sobre la película tratada en superficie de un sustrato de metal. Tal como se mencionó anteriormente, este material de metal tiene excelente adhesión entre una película tratada en superficie y una capa de resina orgánica, tal como una película laminada, y la adhesión entre una película tratada en superficie y un sustrato de metal, dando como resultado una elevada adhesión entre una superficie de un sustrato de metal y una capa de resina orgánica, tal como una película laminada. Tal como se mencionó anteriormente, debido a que la película tratada en superficie formada sobre la superficie de un sustrato de metal, el material de metal tiene una resistencia a la corrosión notablemente elevada (particularmente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali).

Debido a la elevada adhesión entre una superficie de un sustrato de metal y una capa de resina orgánica, tal como una película laminada, y excelente resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali del material de metal, el material de metal mencionado anteriormente puede usarse preferiblemente como un elemento de batería. El elemento de batería es, por ejemplo, un material de empaquetamiento o electrodo para una batería de iones de litio. En una batería de iones de litio (particularmente una batería de iones de litio para automóviles), se requiere una adhesión de alto nivel (adhesión entre una película laminada y un sustrato de metal) y resistencia a la corrosión para un material de empaquetamiento desde el punto de vista de seguridad. También en un electrodo para una batería de iones de litio, una superficie de metal para un electrodo puede someterse a veces a un tratamiento de superficie, seguido por la unión de una película laminada. En ese caso, también se requiere un alto nivel de adhesión y resistencia a la corrosión.

En la batería de iones de litio, un electrolito alcalino puede usarse a veces como electrolito desde el punto de vista

de hacer funcionar de forma estable una batería. Ya que el electrolito alcalino tiene habitualmente un fuerte carácter corrosivo, se requiere una resistencia al álcali notablemente alta para un material de empaquetamiento y electrodo para una batería de iones de litio. El material de metal producido por la presente invención puede usarse preferiblemente como material de empaquetamiento y electrodo para una batería de iones de litio, usando un electrolito alcalino debido a la resistencia al álcali notablemente alta.

En la batería de iones de litio, se usa una disolución preparada disolviendo un electrolito en un disolvente aprótico tal como carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo o carbonato de etilmetilo como disolución electrolítica. Se usan a veces  $\text{LiPF}_6$  y  $\text{LiBF}_4$  como sal de litio del electrolito. Estas sales de litio permiten la generación de ácido fluorhídrico por hidrólisis. Ya que el ácido fluorhídrico tiene fuerte carácter corrosivo, se requiere una resistencia al ácido fluorhídrico notablemente alta para un material de empaquetamiento y electrodo para una batería de iones de litio. El material de metal producido por la presente invención puede usarse preferiblemente en el material de empaquetamiento mencionado anteriormente o electrodo para una batería de iones de litio, usando una sal litio, debido a su resistencia al ácido fluorhídrico notablemente alta.

### Ejemplos

La presente invención se describirá en detalle a continuación a modo de ejemplos, pero la presente invención no se limita a los mismos. A no ser que se especifique lo contrario, todas las partes, porcentajes y ppm son en masa.

[Preparación del agente de tratamiento químico]

Usando un método de preparación conocido habitualmente, se mezclaron los componentes respectivos según la formulación de manera que el contenido de iones de circonio, iones de vanadio e iones de aluminio en un agente de tratamiento de conversión química sea tal como se muestra en las tablas 3 y 7 (cada unidad de los valores numéricos en las tablas es ppm en masa) para preparar agentes de tratamiento de conversión química de los ejemplos 21 a 36, y ejemplos 44 a 49. Con respecto a los ejemplos 27 a 32, 35, 36, 46, 47 y 49, se mezclaron componentes según la formulación de manera que el contenido de poli(ácido acrílico) (PAA) sea tal como se muestra en las tablas 3 y 7, además de los iones de circonio, iones de vanadio e iones de aluminio. Se usó ácido fluorocircónico como fuente de circonio, se usó sulfato de vanadilo como fuente de vanadio, y fluoruro de aluminio como fuente de aluminio.

[Tratamiento químico]

Con respecto a los ejemplos 21 a 26, 33 y 34, se llevó a cabo un tratamiento de conversión química por inmersión de un material de placa de aleación de aluminio 3004 de 0,28 mm de espesor (fabricado por Nippon Test Panel Co., Ltd., "aluminio" en la tabla) en el agente de tratamiento de conversión química preparado tal como se mencionó anteriormente a 50°C durante 60 segundos, seguido por lavado con agua.

Con respecto a los ejemplos 27 a 32, 35 y 36, se llevó a cabo un tratamiento de conversión química por inmersión de un material de placa de aleación de aluminio 3004 de 0,28 mm de espesor (fabricado por Nippon Test Panel Co., Ltd., "aluminio" en la tabla) en el agente de tratamiento de conversión química preparado tal como se mencionó anteriormente a 30°C durante 60 segundos, y entonces se llevó a cabo el secado a 100°C durante 60 segundos sin lavar con agua. Con respecto a los ejemplos 44, 45 y 48, se llevó a cabo un tratamiento de conversión química por inmersión de un material de placa de cobre C1020P de 0,5 mm de espesor (fabricado por Nippon Test Panel Co., Ltd., "cobre" en la tabla) en el agente de tratamiento de conversión química preparado tal como se mencionó anteriormente a 50°C durante 60 segundos y lavando con agua, tras el tratamiento de conversión química, se llevó a cabo el secado a 100°C durante 60 segundos. Con respecto a los ejemplos 46, 47 y 49, se llevó a cabo un tratamiento de conversión química por inmersión de un material de placa de cobre C1020P de 0,5 mm de espesor (fabricado por Nippon Test Panel Co., Ltd., "cobre" en la tabla) en el agente de tratamiento de conversión química preparado tal como se mencionó anteriormente a 30°C durante 60 segundos y, tras el tratamiento de conversión química, se llevó a cabo el secado a 100°C durante 60 segundos sin lavado con agua.

[Preparación del agente de tratamiento de superficie]

Usando un método de preparación conocido habitualmente, se mezclaron los componentes respectivos según la formulación de manera que el contenido de una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo, un compuesto que contiene grupo oxazolona, y partículas de metal es tal como se muestra en las tablas 1, 3, 5 y 7 para preparar agentes de tratamiento de superficie de los ejemplos 1 a 49 y ejemplos comparativos 1 a 8. Cada uno del contenido de la resina acrílica, el contenido del compuesto que contiene grupo oxazolona, y el contenido de las partículas de metal en la tabla es el contenido basado en la cantidad total del agente de tratamiento de superficie, y la unidad es en % en masa.

El total de estos valores numéricos es la concentración de contenido de sólido total. El contenido de las partículas de metal en la tabla es el contenido de las partículas de metal en cuanto al óxido de metal. Como resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo ("resina" en la tabla), se usó "EMA1012" (resina acrílica que contiene

grupo carboxilo y grupo hidroxilo, fabricada por Nippon Paint Co., Ltd., índice de acidez de 521 mg de KOH/g, índice de hidróxido de 86 mg de KOH/g y peso molecular de 95,000 como el contenido de resina sólida). Como compuesto que contiene grupo oxazolona ("oxazolona" en la tabla), se usó "Epocross WS300" (resina acrílica que contiene grupo oxazolona que es un tipo de copolimerización de un éster alquílico de ácido (met)acrílico, fabricado por Nippon Shokubai Co., Ltd., índice de oxazolona de 130 g (contenido de sólido)/equivalente). Se usaron como partículas de metal, aquellas divulgadas en las tablas 1, 3, 5 y 7. Se usó como niobio, un sol de niobio que tenía una concentración de contenido de sólido del 10% y un diámetro de partícula dispersa de 15 nm (marca registrada; serie Nb BIRAL, fabricado por TAKI CHEMICAL CO., LTD.). Se usó como calcio, un sol de apatita que tenía una concentración de contenido de sólido del 15% y un diámetro de partícula dispersa de 20 nm (marca registrada; Apatite Colloid, fabricado por Nippon Chemical Industries Co., Ltd.). Se usó como neodimio, un sol de neodimio que tenía una concentración de contenido de sólido del 10% y un diámetro de partícula dispersa de 20 nm (marca registrada; serie Nd BIRAL, fabricado por TAKI CHEMICAL CO., LTD.). Se usó como cerio, un sol de cerio que tenía una concentración de contenido de sólido del 10% y un diámetro de partícula dispersa de 20 nm (marca registrada; serie Needral, fabricado por TAKI CHEMICAL CO., LTD.). Se usó como circonio, un sol de circonio que tenía una concentración de contenido de sólido del 20% y un diámetro de partícula dispersa de 20 nm (marca registrada; serie BIRAL Zr, fabricado por TAKI CHEMICAL CO., LTD.).

[Tratamiento de superficie]

En los ejemplos 1 a 20 y ejemplos comparativos 1 a 5, se sumergió directamente una placa de aleación de aluminio en el agente de tratamiento de superficie preparado tal como se mencionó anteriormente a temperatura ambiente durante 10 segundos. En los ejemplos 21 a 36, se sumergió una placa de aleación de aluminio sometida a un tratamiento de conversión química en el agente de tratamiento de superficie a temperatura ambiente durante 10 segundos. En los ejemplos 37 a 43 y ejemplos comparativos 6 a 8, se sumergió directamente una placa de cobre en el agente de tratamiento de superficie a temperatura ambiente durante 10 segundos. En los ejemplos 44 a 49, se sumergió una placa de cobre sometida a un tratamiento de conversión química en el agente de tratamiento de superficie a temperatura ambiente durante 10 segundos. Por tanto, se aplicó un tratamiento de superficie. Entonces, la placa de aleación de aluminio y la placa de cobre, sometidas al tratamiento de superficie, se sometieron a un tratamiento de recocido en un horno de secado durante 5 minutos a una temperatura tal que cada temperatura de la placa de aleación de aluminio o placa de cobre llega *per se* a 150°C, para preparar una placa de aleación de aluminio y una placa de cobre (placa de ensayo), cada una equipada con la película tratada en superficie.

[Cantidad de óxido de metal]

Se calculó la cantidad de óxido de metal en la película tratada en superficie formada sobre la superficie de cada una de las placas de ensayo producidas en los ejemplos 1 a 49 y ejemplos comparativos 1 a 8 de los resultados de medición de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X "XRF-1700" (fabricado por Shimadzu Corporación). Los resultados se muestran en las tablas 2, 4, 6 y 8.

[Producción de material de metal]

Tras aplicar un tratamiento de superficie en los ejemplos 1 a 49 y ejemplos comparativos 1 a 8, se unió por contacto "MELINEX 850" (película de PET, fabricada por ICI Japan Co., Ltd., espesor de película de 15 µm) con cada una de las placas de ensayo a 150°C y a una velocidad de laminación de 30 m/minuto, usando un laminador de calentamiento. Usando un horno de tipo transportador, se recalentó la placa unida a la película a 240°C durante 20 segundos. Inmediatamente tras sacarla del horno, se enfrió la placa con agua.

[Medición de la fuerza de adhesión]

Se cortó una placa de ensayo para obtener dos placas de metal que medían cada una 150 mm x 50 mm. Estas placas de metal se colocaron una sobre la otra mientras estaban orientadas hacia las películas de resina, seguido por unión por contacto a 240°C a 7 kgf/cm<sup>2</sup> durante 60 segundos, usando una prensa caliente. Se fundieron completamente las películas y se unieron entre sí mediante esta operación. Se cortó la placa de metal unida por contacto para dar piezas que medían 150 mm x 5 mm para obtener una pieza de ensayo. Usando una "máquina de ensayo TENSILON" (nombre comercial, fabricada por Toyo Baldwin Co.), se midió la resistencia al desprendimiento (kgf/5 mm de anchura) aplicada en el caso del desprendimiento de la superficie de la película de la pieza de ensayo. Esta es la fuerza de adhesión inicial. Los resultados se muestran en las tablas 2, 4, 6 y 8.

Se cortó la placa de metal unida por contacto para dar piezas que medían 150 mm x 5 mm para obtener nuevas piezas de ensayo. Se colocaron las piezas de ensayo obtenidas en un autoclave y entonces se sometieron a un tratamiento térmico en un vapor de presión a 125°C durante 30 minutos (tratamiento de retorta). Usando la "máquina de ensayo TENSILON" (nombre comercial, fabricada por Toyo Baldwin Co.), se midió la resistencia al desprendimiento (kgf/5 mm de anchura) aplicada en el caso del desprendimiento de la superficie de la película de la pieza de ensayo sometida a un tratamiento de retorta. Esta es la fuerza de adhesión secundaria. Los resultados se muestran en las tablas 2, 4, 6 y 8.

[Resistencia al ácido fluorhídrico]

5 Se formó un material de metal para dar una copa (27 mm de diámetro, 17 mm de alto) de manera que una superficie de la película de resina del material de metal está orientada hacia afuera. Se sumergió esta copa en una disolución de ácido fluorhídrico (que contenía HF en la concentración de 18 g/l) mantenida a 80°C durante 2 semanas, y entonces se evaluó la resistencia al ácido fluorhídrico del material de metal por observación visual de un estado donde una película de resina permanece, según los siguientes cuatro criterios de clasificación. Los resultados se muestran en las tablas 2, 4, 6 y 8.

10 "A": permanece el 90% o más de la película de resina.

"B": permanece el 70% o más y menos del 90% de la película de resina.

15 "C": permanece el 50% o más y menos del 70% de la película de resina.

"D": permanece menos del 50% de la película de resina.

[Resistencia al álcali]

20 Se sumergió un material de metal en una disolución acuosa de LiOH (0,5% en moles, pH de 11) a 40°C durante 10 segundos, y entonces se evaluó la resistencia al álcali del material de metal por observación visual de un estado donde una película de resina permanece, según los siguientes cuatro criterios de clasificación. Los resultados se muestran en las tablas 2, 4, 6 y 8.

25 "A": No se observa blanqueamiento de superficie, y permanece el 80% o más de la película de resina.

"B": Se observa blanqueamiento de superficie, y permanece el 80% o más de la película de resina.

30 "C": Se observa blanqueamiento de superficie, y permanece el 60% o más y menos del 80% de la película de resina.

"D": Se observa blanqueamiento de superficie, y permanece menos del 60% de la película de resina.

[Tabla 1]

	Sustrato de metal	Tratamiento de superficie			
		Resina	Oxazolina	Partículas de metal	
				Especies de metal	Cantidad de mezclado (%)
Ejemplo 1	Aluminio	0,5	0,1	Nb	3,00
Ejemplo 2	Aluminio	0,5	0,1	Nb	1,50
Ejemplo 3	Aluminio	0,5	0,1	Nb	0,60
Ejemplo 4	Aluminio	0,5	0,1	Nb	0,30
Ejemplo 5	Aluminio	0,5	0,1	Nb	0,12
Ejemplo 6	Aluminio	0,75	0,15	Nb	0,12
Ejemplo 7	Aluminio	0,5	0,1	Nb	0,065
Ejemplo 8	Aluminio	2,0	0,4	Nb	2,40
Ejemplo 9	Aluminio	1,2	0,24	Nb	1,44
Ejemplo 10	Aluminio	0,15	0,03	Nb	0,18
Ejemplo 11	Aluminio	0,5	0,05	Nb	0,55
Ejemplo 12	Aluminio	0,5	0,5	Nb	1,00
Ejemplo 13	Aluminio	0,5	1	Nb	1,50
Ejemplo 14	Aluminio	0,5	0,1	Ca	0,60
Ejemplo 15	Aluminio	0,5	0,1	Nd	0,60
Ejemplo 16	Aluminio	2,5	0,5	Nb	3,00
Ejemplo 17	Aluminio	0,025	0,005	Nb	0,03
Ejemplo 18	Aluminio	0,1	0,02	Nb	0,06
Ejemplo 19	Aluminio	0,25	0,05	Nb	2,00
Ejemplo 20	Aluminio	2,0	0,4	Nb	2,60
Ejemplo comparativo 1	Aluminio	0,5	0,1	-	-
Ejemplo comparativo 2	Aluminio	0	0,1	Nb	0,10
Ejemplo comparativo 3	Aluminio	0,5	0	Nb	0,50
Ejemplo	Aluminio	0,5	0,1	Zr	0,60

ES 2 663 391 T3

comparativo 4					
Ejemplo comparativo 5	Aluminio	0,5	0,1	Ce	0,60

[Tabla 2]

	Resina+oxazolina/partículas de metal	Cantidad de óxido de metal (mg/m <sup>2</sup> )	Adhesión (kgf/cm <sup>2</sup> )		Resistencia a la corrosión	
			Adhesión inicial	Adhesión secundaria	Resistencia al ácido fluorhídrico	Resistencia al álcali
Ejemplo 1	0,20	680	1,5	1,0	C	C
Ejemplo 2	0,40	340	2,5	2,0	A	A
Ejemplo 3	1,00	136	2,5	2,0	A	A
Ejemplo 4	2,00	68	2,5	2,0	A	A
Ejemplo 5	5,00	27	2,5	2,0	A	A
Ejemplo 6	7,50	27	2,5	2,0	A	A
Ejemplo 7	9,23	15	3,0	2,5	B	C
Ejemplo 8	1,00	544	2,5	2,0	A	B
Ejemplo 9	1,00	326	2,5	2,0	A	A
Ejemplo 10	1,00	41	2,5	2,0	A	B
Ejemplo 11	1,00	125	1,0	0,5	A	B
Ejemplo 12	1,00	227	2,0	1,5	A	A
Ejemplo 13	1,00	340	2,0	1,5	A	A
Ejemplo 14	1,00	136	2,0	1,5	A	A
Ejemplo 15	1,00	136	2,0	1,5	A	A
Ejemplo 16	1,00	680	2,0	1,5	B	B
Ejemplo 17	1,00	7	1,5	1,0	C	B
Ejemplo 18	2,00	13	2,5	2,0	B	C
Ejemplo 19	0,15	453	1,5	1,0	C	C
Ejemplo 20	0,92	589	2,0	1,5	B	B
Ejemplo comparativo 1	-	-	3,0	2,0	D	D
Ejemplo comparativo 2	1,00	23	1,0	0,5	D	D
Ejemplo comparativo 3	1,00	113	1,0	0,5	D	D
Ejemplo comparativo 4	1,00	136	2,0	1,5	D	C
Ejemplo comparativo 5	1,00	136	2,0	1,5	D	C

[Tabla 3]

	Sustrato de metal	Tratamiento de conversión química (Pretratamiento)				Tratamiento de superficie (Postratamiento)			
		Zr (ppm)	V (ppm)	Al (ppm)	PAA (ppm)	Resina	Oxazolina	Partículas de metal	
								Especies de metal	Cantidad de mezclado (%)
Ejemplo 21	Aluminio	1000	300	150	-	0,5	0,1	Nb	0,60
Ejemplo 22	Aluminio	1000	300	150	-	0,5	0,1	Nb	0,12
Ejemplo 23	Aluminio	1000	300	150	-	2,0	0,4	Nb	2,40
Ejemplo 24	Aluminio	1000	300	150	-	1,2	0,24	Nb	1,44
Ejemplo 25	Aluminio	1000	300	150	-	0,5	0,5	Nb	1,00

ES 2 663 391 T3

Ejemplo 26	Aluminio	1000	300	150	-	0,5	1	Nb	1,50
Ejemplo 27	Aluminio	10000	8000	500	10000	0,5	0,1	Nb	0,60
Ejemplo 28	Aluminio	10000	8000	500	10000	0,5	0,1	Nb	0,12
Ejemplo 29	Aluminio	10000	8000	500	10000	2,0	0,4	Nb	2,40
Ejemplo 30	Aluminio	10000	8000	500	10000	1,2	0,24	Nb	1,44
Ejemplo 31	Aluminio	10000	8000	500	10000	0,5	0,5	Nb	1,00
Ejemplo 32	Aluminio	10000	8000	500	10000	0,5	1	Nb	1,50
Ejemplo 33	Aluminio	300	100	100	-	0,5	0,1	Nb	0,60
Ejemplo 34	Aluminio	300	100	100	-	0,5	0,1	Nb	0,12
Ejemplo 35	Aluminio	800	550	100	5500	0,5	0,1	Nb	0,60
Ejemplo 36	Aluminio	800	550	100	5500	0,5	0,1	Nb	0,12

[Tabla 4]

	Resina+oxazolína/partículas de metal	Cantidad de óxido de metal (mg/m <sup>2</sup> )	Adhesión (kgf/cm <sup>2</sup> )		Resistencia a la corrosión	
			Adhesión inicial	Adhesión secundaria	Resistencia al ácido fluorhídrico	Resistencia al álcali
Ejemplo 21	1,00	136	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 22	5,00	27	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 23	1,00	544	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 24	1,00	326	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 25	1,00	227	2,0	2,0	A	A
Ejemplo 26	1,00	340	2,0	2,0	A	A
Ejemplo 27	1,00	136	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 28	5,00	27	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 29	1,00	544	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 30	1,00	326	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 31	1,00	227	2,0	2,0	A	A
Ejemplo 32	1,00	340	2,0	2,0	A	A
Ejemplo 33	1,00	136	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 34	5,00	27	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 35	1,00	136	2,5	2,5	A	A
Ejemplo 36	5,00	27	2,5	2,5	A	A

[Tabla 5]

	Sustrato de metal	Tratamiento de superficie		
		Resina	Oxazolína	Partículas de metal

ES 2 663 391 T3

				Especies de metal	Cantidad de mezclado (%)
Ejemplo 37	Cobre	0,5	0,1	Nb	0,60
Ejemplo 38	Cobre	0,5	0,1	Nb	0,12
Ejemplo 39	Cobre	2,0	0,4	Nb	2,40
Ejemplo 40	Cobre	1,2	0,24	Nb	1,44
Ejemplo 41	Cobre	0,15	0,03	Nb	0,18
Ejemplo 42	Cobre	0,5	0,1	Ca	0,60
Ejemplo 43	Cobre	0,5	0,1	Nd	0,60
Ejemplo Comparativo 6	Cobre	0,5	0,1	-	-
Ejemplo Comparativo 7	Cobre	0	0,1	Nb	0,10
Ejemplo Comparativo 8	Cobre	0,5	0	Nb	0,50

[Tabla 6]

	Resina+oxazolina/partículas de metal	Cantidad de óxido de metal (mg/m <sup>2</sup> )	Adhesión (kgf/cm <sup>2</sup> )		Resistencia a la corrosión	
			Adhesión inicial	Adhesión secundaria	Resistencia al ácido fluorhídrico	Resistencia al álcali
Ejemplo 37	1,00	136	2,0	1,5	A	A
Ejemplo 38	5,00	27	2,0	1,5	A	A
Ejemplo 39	1,00	544	2,0	1,5	A	B
Ejemplo 40	1,00	326	2,0	1,5	A	A
Ejemplo 41	1,00	41	2,0	1,5	A	B
Ejemplo 42	1,00	136	1,5	1,0	A	A
Ejemplo 43	1,00	136	1,5	1,0	A	A
Ejemplo Comparativo 6	-	-	2,0	1,0	D	D
Ejemplo Comparativo 7	1,00	23	0,5	0,0	D	D
Ejemplo Comparativo 8	1,00	113	0,5	0,0	D	D

[Tabla 7]

	Sustrato de metal	Tratamiento de conversión química (pretratamiento)				Tratamiento de superficie (postratamiento)			
		Zr (ppm)	V (ppm)	Al (ppm)	PAA (ppm)	Resina	Oxazolina	Partículas de metal	
								Especies de metal	Cantidad de mezclado (%)
Ejemplo 44	Cobre	1000	300	150	-	0,5	0,1	Nb	0,60
Ejemplo 45	Cobre	1000	300	150	-	0,5	0,1	Nb	0,12
Ejemplo 46	Cobre	10000	8000	500	10000	0,5	0,1	Nb	0,60
Ejemplo 47	Cobre	10000	8000	500	10000	0,5	0,1	Nb	0,12
Ejemplo 48	Cobre	300	100	100	-	0,5	0,1	Nb	0,60
Ejemplo 49	Cobre	800	550	100	5500	0,5	0,1	Nb	0,60

[Tabla 8]

	Resina+oxazolina/p artículos de metal	Cantidad de óxido de metal	Adhesión (kgf/cm <sup>2</sup> )		Resistencia a la corrosión	
			Adhesión inicial	Adhesión secundaria	Resistencia al ácido	Resistencia al álcali

		(mg/m <sup>2</sup> )			fluorhídrico	
Ejemplo 44	1,00	136	2,0	2,0	A	A
Ejemplo 45	5,00	27	2,0	2,0	A	A
Ejemplo 46	1,00	136	2,0	2,0	A	A
Ejemplo 47	5,00	27	2,0	2,0	A	A
Ejemplo 48	1,00	136	2,0	2,0	A	A
Ejemplo 49	1,00	136	2,0	2,0	A	A

Como es evidente a partir de los resultados mostrados en las tablas 1 a 8, todos los ejemplos 1 a 49 presentaron una elevada adhesión entre una película de resina y una superficie de un sustrato de metal, y también presentaron resistencia a la corrosión satisfactoria (resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) del material de metal en comparación con los ejemplos comparativos 1 a 8. Los resultados de los ejemplos 1 a 49 revelaron que independientemente de que se someta o no una superficie de un sustrato de metal a un tratamiento de conversión química, es posible conferir excelente resistencia a la corrosión (resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) mientras se potencia la adhesión con la superficie del sustrato de metal realizando un tratamiento de superficie usando el agente de tratamiento de superficie de la presente invención.

Los resultados de los ejemplos 1 a 5, 14, 15, 37, 38, 42 y 43, y los ejemplos comparativos 1 y 6 mostrados en las tablas 1, 2, 6 y 7 revelaron que los efectos de la presente invención no se ejercen si no se usan partículas de metal específicas. Concretamente, los resultados revelaron que los efectos de la presente invención tales como excelente resistencia a la corrosión (resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) no se ejercen si el agente de tratamiento de superficie no contiene partículas de metal que contienen al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Nb, Ca y Nd.

Los resultados de los ejemplos 1 a 5, 37 y 38, y los ejemplos comparativos 2 y 7 mostrados en las tablas 1, 2, 6 y 7 revelaron que los efectos de la presente invención no se ejercen si el agente de tratamiento de superficie no contiene una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo. Los resultados de los ejemplos 1 a 5, 37 y 38, y los ejemplos comparativos 3 y 8 revelaron que los efectos de la presente invención tales como excelente adhesión y resistencia a la corrosión (resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) no se ejercen si el agente de tratamiento de superficie no contiene un compuesto que contiene grupo oxazolina.

Los resultados de los ejemplos 8 a 10, 16 y 17 mostrados en las tablas 1 y 2 revelaron que los efectos de la presente invención tales como adhesión y resistencia a la corrosión (resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) se potencian cuando el contenido de partículas de metal del agente de tratamiento de superficie está dentro de un intervalo de desde el 0,05 hasta el 2,5% en masa en cuanto al óxido de metal.

Los resultados de los ejemplos 1 a 7 mostrados en las tablas 1 y 2 revelaron que los efectos de la presente invención tales como resistencia a la corrosión (resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) se potencian cuando una razón en masa ("resina + oxazolina/partículas de metal" de las tablas 2, 4, 6 y 8) de la cantidad total del contenido de una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo y el contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina del agente de tratamiento de superficie con respecto al contenido de partículas de metal está dentro de un intervalo de desde 0,4 hasta 7,5.

Los resultados de los ejemplos 1 a 7 mostrados en las tablas 1 y 2 revelaron que los efectos de la presente invención tales como resistencia a la corrosión (resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) se potencian cuando el contenido ("cantidad de óxido de metal" en las tablas 2, 4, 6 y 8) de metal derivado de partículas de metal en la película tratada en superficie del material de metal está dentro de un intervalo de desde 20 hasta 600 mg/m<sup>2</sup> en cuanto al óxido de metal.

#### Aplicabilidad industrial

Según el agente de tratamiento de superficie de la presente invención, es posible obtener un material de metal que pueda tener excelente resistencia a la corrosión (resistencia al ácido fluorhídrico y resistencia al álcali) mientras se potencia la adhesión entre una capa de resina orgánica, tal como una película de resina, y una superficie de un sustrato de metal, el agente de tratamiento de superficie de la presente invención puede aplicarse preferiblemente a la producción de un material de empaquetamiento y electrodo para una batería de iones de litio.

**REIVINDICACIONES**

1. Un agente de tratamiento de superficie para tratar una superficie de un sustrato de metal, que comprende:  
5 una resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo, un compuesto que contiene grupo oxazolina y partículas de metal,  
10 en el que las partículas de metal están compuestas por óxido de metal y tienen un diámetro de partícula promedio en número de 5 a 500 nm tal como se mide mediante un método de dispersión de luz dinámica,  
15 caracterizado por que  
las partículas de metal son partículas que contienen al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Nb, Ca y Nd.
2. El agente de tratamiento de superficie según la reivindicación 1, en el que las partículas de metal contienen Nb.
3. El agente de tratamiento de superficie según la reivindicación 1 o 2, en el que las partículas de metal están presentes en forma de un sol de óxido de niobio.
4. El agente de tratamiento de superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el contenido de las partículas de metal es de desde el 0,05 hasta el 2,5% en masa calculadas como óxido de metal basado en la cantidad total del agente de tratamiento de superficie.
5. El agente de tratamiento de superficie según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que una razón en masa de la cantidad total del contenido de la resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo y el contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina con respecto al contenido de las partículas de metal calculadas como óxido de metal [(la cantidad total del contenido de la resina acrílica que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo y el contenido del compuesto que contiene grupo oxazolina)/(el contenido de las partículas de metal calculadas como óxido de metal)] es desde 0,4 hasta 7,5.
6. Un método de tratamiento de superficie, que comprende aplicar el agente de tratamiento de superficie según se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 sobre una superficie de un sustrato de metal para formar una película tratada en superficie.
7. El método de tratamiento de superficie según la reivindicación 6, en el que la película tratada en superficie contiene metal derivado de las partículas de metal en la cantidad de 20 a 600 mg/m<sup>2</sup> calculadas como óxido de metal.