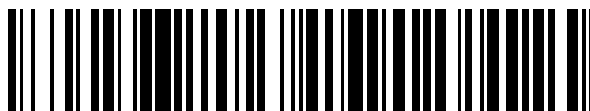


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 151**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/44** (2006.01)

**C22C 18/04** (2006.01)

**C23C 2/06** (2006.01)

**C23C 22/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.11.2014 PCT/JP2014/081634**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15080268**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.11.2014 E 14866659 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3075879**

54 Título: **Método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio**

30 Prioridad:

**29.11.2013 JP 2013247677**

**06.11.2014 JP 2014226140**

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

**09.07.2018**

73 Titular/es:

**NISSHIN STEEL CO., LTD. (100.0%)  
3-4-1 Marunouchi Chiyoda-ku  
Tokyo 100-8366, JP**

72 Inventor/es:

**MIURA, YUSUKE;  
NAKAMURA, SHINTARO;  
NAKANO, TADASHI;  
YAMAMOTO, MASAYA y  
TAKETSU, HIROFUMI**

74 Agente/Representante:

**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 675 151 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 para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio

### 5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método de tratamiento de superficie para una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio con un agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo y a una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio tratada por recubrimiento de conversión química obtenida según el método de tratamiento de superficie.

### **Técnica anterior**

Un material metálico tal como un material de chapa de acero revestida con cinc, un material de aluminio o similares se oxida y corroe por oxígeno y humedad en el aire, y por iones contenidos en la humedad, etc. Como un método para impedir tal corrosión, hay un método para formar una película de recubrimiento de cromato por contacto de una superficie metálica con un líquido de tratamiento que contiene cromo tal como cromato de cromo, fosfato de cromo o similares. La película de recubrimiento formada según el tratamiento con cromato tiene resistencia a la corrosión y adhesividad de la película de recubrimiento excelentes, pero el líquido de tratamiento contiene cromo hexavalente dañino y es problemático porque el tratamiento de aguas residuales supone muchas dificultades y mucho coste. Además, la película de recubrimiento formada según el tratamiento también contiene cromo hexavalente, y por lo tanto se destacan problemas medioambientales y de seguridad.

Por consiguiente, se han propuesto composiciones líquidas acuosas para tratamiento de superficies metálicas y agentes de tratamiento de conversión química que no contienen un cromato (libres de cromo) pero que tienen resistencia a la corrosión al mismo nivel que el de películas de recubrimiento de conversión química con cromato ya existentes (por ejemplo, véanse PTL 1, 2).

El agente de tratamiento de superficies metálicas en PTL 1 es un agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo que contiene un compuesto de vanadio (A), un compuesto metálico (B) que contiene un metal seleccionado de cobalto, níquel, cinc, magnesio, aluminio, calcio, estroncio, bario y litio, y opcionalmente un compuesto metálico (C) que contiene circonio, titanio, molibdeno, tungsteno, manganeso y cerio, que puede conferir resistencia a la corrosión, resistencia a álcalis y adhesividad entre capas excelentes a un material metálico.

El agente de tratamiento de superficies metálicas en PTL 2 es un agente de tratamiento de superficies metálicas que contiene uno o más compuestos de metales de transición del grupo 4 (a) seleccionados de un compuesto de Zr capaz de liberar ión circonilo ( $ZrO^{2+}$ ) en una disolución acuosa y un compuesto de Ti capaz de liberar un ión titanilo ( $TiO^{2+}$ ) en una disolución acuosa, y un compuesto orgánico (b) que tiene dos o más de al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo ácido fosfónico, un grupo ácido fosfórico y un grupo ácido sulfónico, en una misma molécula, y es un agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo capaz de conferir alta adhesividad a un nivel tal que, aunque una película de recubrimiento de resina formada después de la formación de película de recubrimiento de conversión química se procese en un procedimiento de formación estricto de embutición profunda o similares, la película de recubrimiento de resina no se desprende por pelado.

Los agentes de tratamiento de superficies metálicas tanto en PTL 1 como en PLT 2 pueden contener una resina acuosa que puede ser soluble en agua o dispersable en agua.

Por otra parte, dado lo que se propone en PTL 3, se sabe que una chapa de acero revestida con cinc-aluminio-magnesio fundido usando un baño de revestimiento que contiene cantidades adecuadas de aluminio y magnesio en cinc es excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión.

Los documentos JP2012062565 A, WO2013/161269 A1, EP1918419 A1 y JP2012212511 A divulgan tratamientos de conversión de chapas de acero revestidas con aleación de cinc-aluminio-magnesio.

### **Lista de referencias**

#### **Bibliografía de patentes**

PTL 1: documento JP-A 2004-183015

PTL 2: documento JP-A 2013-23705

PTL 3: patente estadounidense n.º 3.505.043

### **Sumario de la invención**

**Problema técnico**

5 Sin embargo, los agentes de tratamiento de superficies metálicas en PTL 1 y 2 no siempre son suficientes en el punto de resistencia a la corrosión y adhesividad en algunos objetos que van a tratarse y usos.

10 Dada la situación, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para obtener una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio tratada por recubrimiento de conversión química extremadamente excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión y adhesividad a una película de recubrimiento de resina, tratando la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio que tiene buena resistencia a la corrosión, con un agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión y capaz de formar una película de recubrimiento que tiene una alta adhesividad entre la chapa de acero revestida y la película de recubrimiento de resina tal como una capa de recubrimiento, una película laminada o similar.

15 **Solución al problema**

20 Con el propósito de alcanzar los objetos anteriormente mencionados, los presentes inventores han realizado estudios diligentes y, como resultado, han encontrado que, en el tratamiento de la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio en la que la capa de revestimiento contiene Al: del 1,0 al 10 % en masa y Mg: del 1,0 al 10 % en masa siendo el resto Zn e impurezas inevitables con un compuesto que tiene una estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ), un compuesto de vanadio y un compuesto de fluorocomplejo de metal específico para grabar la superficie metálica para de este modo formar una película de recubrimiento resistente a la corrosión, cuando la superficie se trata con un agente de tratamiento de superficies metálicas que contiene tanto un compuesto de fósforo orgánico como un compuesto de fósforo inorgánico y que contiene además cantidades específicas de una resina acrílica acuosa con un alto índice de acidez y un polímero que contiene oxazolina, en el que la razón del compuesto inorgánico con respecto al compuesto orgánico se controla para que se encuentre dentro de un intervalo específico de forma que el agente puede encontrarse dentro de un intervalo de pH específico, puede obtenerse una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio tratada por recubrimiento de conversión química que es extremadamente excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión y adhesividad a la película de recubrimiento de resina, en la que la película de recubrimiento formada es excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión y adicionalmente no solo en cuanto a la adhesividad a la chapa de acero revestida sino también en cuanto a la adhesividad a una película de resina tal como una película de recubrimiento, una película laminada o similar. La presente invención se ha completado basándose en estos hallazgos. Específicamente, la presente invención es como sigue.

[1] Un método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio con un agente de tratamiento de superficies metálicas, que comprende:

40 una etapa de formar una capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio sobre la superficie de una chapa de acero, y una etapa de tratar la superficie de la capa de revestimiento con un agente de tratamiento de superficies metálicas posteriormente después de la etapa de formar la capa de revestimiento, en el que la capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio es una capa de revestimiento que contiene Al: del 1,0 al 10 % en masa y Mg: del 1,0 al 10 % en masa siendo el resto Zn e impurezas inevitables, el agente de tratamiento de superficies metálicas contiene un compuesto (A) que tiene una estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ), un compuesto de vanadio (B), un compuesto de fluorocomplejo de titanio (C), un compuesto de fósforo orgánico (Da) que contiene un grupo ácido fosfórico y/o un grupo ácido fosfónico, un compuesto de fósforo inorgánico (Db), una resina acrílica acuosa (E) y un polímero que contiene grupo oxazolina (F) como un agente de curado, el índice de acidez de la fracción de sólidos de la resina acrílica acuosa (E) es de 300 mg de KOH/g o más, el contenido de la resina acrílica acuosa (E) con respecto al agente de tratamiento de superficies metálicas es de 100 ppm a 30.000 ppm como la concentración del contenido en sólidos de resina en el mismo, el contenido del polímero que contiene grupo oxazolina (F) con respecto al agente de tratamiento de superficies metálicas es de 50 ppm a 5.000 ppm como la concentración del contenido en sólidos en el mismo, y la razón en masa de la masa total del compuesto (A) que tiene una estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ), el compuesto de vanadio (B) y el compuesto de fluorocomplejo de titanio (C), en cuanto a elementos metálicos en los mismos, con respecto al contenido en sólidos de la resina acrílica acuosa (E) y el polímero que contiene grupo oxazolina (F), concretamente  $(A+B+C)/(E+F)$ , es de 10/1 a 1/1, y el pH del agente de tratamiento de superficies metálicas es de 3 a 6.

60 [2] El método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio con un agente de tratamiento de superficies metálicas según el punto anterior [1], en el que la razón en masa de los contenidos en sólidos de la resina acrílica acuosa (E) con respecto al polímero que contiene grupo oxazolina (F) que es un agente de curado, E/F, es de 20/1 a 2/3.

65 [3] El método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio con un agente de tratamiento de superficies metálicas según el punto anterior [1] o [2], en el que la razón en masa del compuesto de fósforo orgánico (Da) con respecto al compuesto de fósforo inorgánico (Db), Da/Db, es de 5/1 a 1/2,

en cuanto al elemento fósforo en los mismos.

[4] El método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio con un agente de tratamiento de superficies metálicas según cualquiera de los puntos anteriores [1] a [3], en el que la capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio contiene además uno o más de Si: del 0,001 al 2,0 % en masa, Ti: del 0,001 al 0,1 % en masa y B: del 0,001 al 0,045 % en masa.

[5] Una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio obtenida por tratamiento según el método descrito en cualquiera de los puntos anteriores [1] a [4].

### Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, se proporciona un método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio que tiene buena resistencia a la corrosión con un agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo capaz de formar una película de recubrimiento excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión y que tiene una alta adhesividad entre la placa de acero revestida y una película de recubrimiento de resina.

### Descripción de realizaciones

La presente invención es un método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio (a continuación en el presente documento esto puede denominarse "material metálico") con un agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo específico (a continuación en el presente documento esto puede denominarse "agente de tratamiento"), y comprende una etapa de formar una capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio sobre la superficie de una chapa de acero, y una etapa de tratar la superficie de la capa de revestimiento con un agente de tratamiento de superficies metálicas posteriormente después de la etapa de formar la capa de revestimiento. (El tratamiento de superficie con un agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo puede denominarse a continuación en el presente documento "tratamiento de conversión química").

La chapa de acero revestida en la presente invención es una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio producida usando un baño de revestimiento de Zn-Al-Mg fundido. Como se describe a continuación, el agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención contiene un compuesto de flúor y forma una capa de reacción que contiene fluoruros de Al y Mg sobre la superficie de la capa de revestimiento de una chapa de acero revestida por la reacción de conversión química, potenciando por tanto más el poder de adhesión entre la película de recubrimiento de conversión química y la superficie de la capa de revestimiento.

Puede emplearse un método conocido para la etapa de formar una capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio sobre la superficie de una chapa de acero. Preferiblemente, la capa se forma según un método de revestimiento por inmersión en caliente usando un baño de revestimiento de aleación que contiene del 1,0 al 10 % en masa de aluminio y del 1,0 al 10 % en masa de magnesio siendo el resto Zn e impurezas inevitables. Para prevenir la formación y el crecimiento de una fase de  $Zn_{11}Mg_2$  que tiene algunas influencias negativas sobre el aspecto y la resistencia a la corrosión, es más deseable añadir Ti, B, una aleación de Ti-B o un compuesto que contiene Ti o B al baño de revestimiento. En cuanto a la cantidad del metal o el compuesto que va a añadirse en cuanto a metal con respecto al baño de revestimiento, preferiblemente, Ti es del 0,001 al 0,1 % en masa y B es del 0,001 al 0,045 % en masa. Cuando el intervalo de cantidad de cada uno de Ti y B se encuentra dentro del intervalo anterior, es posible prevenir la formación de una fase de  $Zn_{11}Mg_2$  en la capa de revestimiento. Además, para mejorar la adhesividad entre la chapa de acero y la capa de revestimiento durante el procedimiento de formación, preferiblemente, se añade Si que tiene una función de prevenir el crecimiento de una capa de aleación de Al-Fe en la superficie de contacto entre la capa de revestimiento y la chapa de acero en una cantidad que se encuentra dentro de un intervalo del 0,001 al 2,0 % en masa.

Por consiguiente, la chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio en la presente invención se obtiene formando una capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio sobre la superficie de una chapa de acero, y la capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio es una capa de revestimiento que contiene Al: del 1,0 al 10 % en masa y Mg: del 1,0 al 10 % en masa siendo el resto Zn e impurezas inevitables. Preferiblemente, la capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio contiene Zn en una cantidad del 80 al 98 % en masa.

Preferiblemente, la capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio contiene además uno o más de Si: del 0,001 al 2,0 % en masa, Ti: del 0,001 al 0,1 % en masa y B: del 0,001 al 0,045 % en masa.

El agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención es un agente de tratamiento de superficies metálicas acuoso, libre de cromo, que contiene un compuesto (A) que tiene una estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ), un compuesto de vanadio (B), un compuesto de fluorocomplejo de titanio (C), un compuesto de fósforo orgánico (Da), un compuesto de fósforo inorgánico (Db), una resina acrílica acuosa (E) y un polímero que contiene

grupo oxazolina (F) como un agente de curado, en el que los compuestos metálicos (A), (B) y (C), la resina acrílica acuosa (E) y el polímero que contiene grupo oxazolina (F) como un agente de curado están en una razón específica en masa.

5 Los iones fluoruro liberados del compuesto de fluorocomplejo de titanio (C) graban la superficie del material metálico para incrementar el pH en la proximidad de la superficie, y el anión del fluorocomplejo de titanio reacciona con el catión circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$  derivado del compuesto de circonio (A) y con el catión metálico derivado de sustrato de metal liberado por grabado para de este modo depositarse sobre la superficie, formando por tanto una película de recubrimiento excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión y que tiene una alta adhesividad al material metálico. Una película de recubrimiento que tiene una resistencia a la corrosión mejorada puede formarse al contener el compuesto de vanadio (B), y la resistencia a la corrosión de la película puede mejorarse al contener tanto el compuesto de fósforo orgánico (Da) como el compuesto de fósforo inorgánico (Db).

15 Además, la resina acrílica acuosa (E) que tiene un índice de acidez de fracción de sólidos de 300 mg de KOH/g o más y el polímero que contiene grupo oxazolina (F) como un agente de curado, están contenidos en una razón específica en masa con respecto a los compuestos metálicos (A), (B) y (C). Por tanto, pueden mejorarse adicionalmente la adhesividad al material metálico, la adhesividad a una película de recubrimiento de resina y la resistencia a la corrosión.

20 El compuesto de circonio (A) para usar en el agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención es un compuesto que tiene una estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ). El compuesto de circonio (A) incluye carbonato de circonilamonio, sulfato de circonilo, sulfato de circonilamonio, nitrato de circonilo, nitrato de circonilamonio, formiato de circonilo, acetato de circonilo, propionato de circonilo, butirato de circonilo, sal de ácido oxálico con ion circonilo, sal de ácido malónico con ion circonilo, sal de ácido succínico con ion circonilo, oxiclouro de circonio, etc. El compuesto que tiene una estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ) mejora la reticulabilidad en la formación de película de recubrimiento y proporciona una película de recubrimiento que tiene una buena resistencia a la corrosión.

30 El contenido del compuesto de circonio que contiene grupo circonilo (A) en el agente de tratamiento es preferiblemente del 0,01 al 10 % en masa, más preferiblemente del 0,1 al 8 % en masa, de manera adicionalmente más preferible del 0,2 al 8 % en masa, aún más preferiblemente del 0,5 al 5 % en masa. Cuando el contenido del compuesto de circonio que contiene grupo circonilo (A) es del 0,01 % en masa o más, puede proporcionarse suficiente resistencia a la corrosión, y cuando el contenido es del 10 % en masa o menos, la película de recubrimiento puede tener suficiente flexibilidad y es excelente en cuanto a la adhesividad en funcionamiento a la película de recubrimiento de resina.

35 En el agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención, los ejemplos del compuesto de vanadio (B) incluyen ácido metavanádico y sus sales, óxido de vanadio, tricloruro de vanadio, oxitricloruro de vanadio, acetilacetato de vanadio, oxiacetilacetato de vanadio, sulfato de vanadilo, sulfato de vanadio, nitrato de vanadio, fosfato de vanadio, acetato de vanadio, bifosfato de vanadio, alcóxido de vanadio, oxialcóxido de vanadio, etc. De éstos, se prefiere el uso de compuestos en los que el número de oxidación de vanadio es pentavalente. Específicamente, se prefieren el ácido metavanádico y sus sales, óxido de vanadio, oxitricloruro de vanadio, alcóxido de vanadio y oxialcóxido de vanadio.

40 El contenido del compuesto de vanadio (B) en el agente de tratamiento es preferiblemente del 0,01 al 5 % en masa, más preferiblemente del 0,1 al 3 % en masa. El compuesto de vanadio (B) de una cantidad del 0,01 al 5 % en masa en el agente de tratamiento puede mejorar la resistencia a la corrosión.

50 El compuesto de fluorocomplejo de titanio (C) para usar en el agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención incluye ácido fluorotitanico y sus sales. Dado que el compuesto de fluorocomplejo de titanio (C) contiene flúor, la superficie metálica puede grabarse fácilmente y por tanto puede formarse una película de recubrimiento que tiene una excelente resistencia a la corrosión y que tiene una alta adhesividad al material metálico.

55 El contenido del compuesto de fluorocomplejo de titanio (C) en el agente de tratamiento es preferiblemente del 0,01 al 10 % en masa, más preferiblemente del 0,1 al 8,5 % en masa, aún más preferiblemente del 0,3 al 7 % en masa. Cuando el contenido del compuesto de fluorocomplejo de titanio (C) es del 0,01 % en masa o más, puede proporcionarse suficiente resistencia a la corrosión, y cuando el contenido es del 10 % en masa o menos, puede prevenirse un grabado excesivo y puede prevenirse la liberación excesiva de cationes metálicos con respecto al compuesto de fósforo inorgánico (Db), y por tanto puede proporcionarse una excelente resistencia a la corrosión.

60 El agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención contiene tanto el compuesto de fósforo orgánico (Da) que contiene un grupo ácido fosfórico y/o un grupo ácido fosfónico y el compuesto de fósforo inorgánico (Db), y por tanto puede mejorar más la resistencia a la corrosión.

65 El compuesto de fósforo orgánico (Da) incluye ácidos fosfónicos y sus sales tales como ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido etilendiamina-tetrametilfosfónico, ácido

aminotrimetilenfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido octilfosfónico, etc. Pueden combinarse y usarse estos compuestos de fósforo orgánicos. Entre estos, se prefieren ácido 1-hidroxiethyliden-1,1-difosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico y ácido aminotrimetilenfosfónico.

5 El compuesto de fósforo inorgánico (Db) incluye ácido fosfórico y sus sales tales como ácido fosfórico, ácido fosforoso, etc.; ácidos fosfóricos condensados y sus sales tales como ácido pirofosfórico, ácido tripolifosfórico, etc. En este caso, el catión para formar sales de ácidos fosfóricos y sales de ácidos fosfóricos condensados puede ser uno cualquiera capaz de formar una sal que es fácilmente soluble en agua para dar una disolución acuosa capaz de liberar un ion fosfato, e incluye sodio, potasio, amonio, etc. Pueden combinarse y usarse estos compuestos de fósforo inorgánicos. Como el compuesto de fósforo inorgánico (Db), se prefieren sales de ácido fosforoso. En esta descripción, la expresión "fácilmente soluble en agua" significa que 1 g del compuesto se disuelve en 10 ml de agua a 25 °C. En este caso, disolución indica una condición en la que el compuesto se ha disuelto en el disolvente en un estado uniforme o se ha dispersado finamente en el mismo. Específicamente, se indica un estado que no proporciona ningún precipitado con centrifugación a 12.000 rpm durante 30 minutos.

15 El contenido del compuesto de fósforo orgánico (Da) y el compuesto de fósforo inorgánico (Db) es, como el contenido de los mismos en el agente de tratamiento, del 0,01 al 10 % en masa de cada uno, más preferiblemente del 0,1 al 8 % en masa, aún más preferiblemente del 0,3 al 6 % en masa.

20 Se prefiere que la razón en masa del compuesto de fósforo orgánico (Da) con respecto al compuesto de fósforo inorgánico (Db), concretamente, Da/Db, sea de 5/1 a 1/2, en cuanto al elemento fósforo en los mismos. La razón en masa en cuanto a elemento fósforo como se hace referencia en el presente documento significa la razón en masa del elemento fósforo contenido en el compuesto de fósforo orgánico (Da) con respecto al compuesto de fósforo inorgánico (Db).

25 Al contener el compuesto de fósforo orgánico (Da) dentro del intervalo de concentración anteriormente mencionado, el compuesto de vanadio (B) puede disolverse de manera estable en el agente de tratamiento debido al efecto de quelato. Además, al contener el compuesto de fósforo inorgánico (Db) dentro del intervalo de concentración anteriormente mencionado, puede formarse una película de recubrimiento que tiene una excelente resistencia a la corrosión junto con el catión metálico liberado mediante grabado. Además, la presencia del compuesto de fósforo orgánico (Da) y el compuesto de fósforo inorgánico (Db) en la razón en masa anteriormente mencionada puede obtener tanto resistencia a la corrosión como impermeabilidad.

35 La resina acrílica acuosa (E) para su uso en el agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención es un polímero que tiene múltiples grupos carboxilo mediante polimerización de un monómero que tiene un doble enlace insaturado etilénico, y tiene un índice de acidez de fracción de sólidos de 300 mg de KOH/g o más. Preferiblemente, el peso molecular promedio en peso de la resina es de desde 1.000 hasta 1.000.000. En esta descripción, el peso molecular promedio en peso de resina puede medirse en cromatografía de permeación en gel (GPC) basándose en una muestra de patrón de poliestireno. El índice de acidez y el índice de grupo hidroxilo de la fracción de sólidos de resina en la presente invención pueden determinarse según el método de la norma JIS K 0070.

45 La resina acrílica acuosa incluye un homopolímero preparado mediante polimerización por radicales de ácido acrílico o ácido metacrílico como un monómero, y un copolímero preparado mediante polimerización por radicales del monómero y cualquier otro monómero insaturado etilénico. En el caso de copolímero, los ejemplos del otro monómero insaturado etilénico incluyen (met)acrilatos de alquilo tales como (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, etc.; (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxiethyl, (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, etc. El índice de acidez de la resina acrílica acuosa (E) puede controlarse mediante la composición de monómeros para su uso en polimerización.

50 La resina acrílica acuosa (E) puede obtenerse mediante polimerización del monómero anteriormente mencionado según un método habitual. Por ejemplo, se mezcla una mezcla de monómero con un iniciador de polimerización conocido (por ejemplo, azobisisobutironitrilo, etc.), se pone gota a gota en un matraz que contiene un disolvente calentado a una temperatura polimerizable y se envejece en el mismo para dar una resina acrílica acuosa.

55 Las resinas acrílicas acuosas comercialmente disponibles incluyen "Jurymer AC-10L" (poli(ácido acrílico), fabricado por Nippon Pure Chemical Co., Ltd.), "PIA728" (poli(ácido itacónico), fabricado por Iwata Chemical Co., Ltd.) y "Auarick HL580" (poli(ácido acrílico), fabricado por Nippon Shokubai Co., Ltd.), etc.

60 Pueden combinarse y usarse múltiples tipos de resinas acrílicas acuosas.

La resina acrílica acuosa (E) está contenida en una cantidad de 100 ppm a 30.000 ppm como concentración del contenido en sólidos de resina en el agente de tratamiento.

65 Al contenerla en el intervalo de concentración anteriormente mencionado, la resina puede mejorar adicionalmente no solo la adhesividad al material metálico sino también la adhesividad a película de recubrimiento de resina y

resistencia a la corrosión. En particular, el efecto de mejorar la adhesividad a película de recubrimiento de resina es excepcional.

5 El agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención contiene además un polímero que contiene grupo oxazolona (F) como un agente de curado para formar una estructura reticulada mediante reacción con la resina acrílica acuosa (E) anteriormente mencionada.

10 El polímero que contiene grupo oxazolona (F) como un agente de curado es un polímero que contiene grupo oxazolona que contiene al menos dos o más grupos funcionales capaces de reaccionar con el grupo carboxilo en la resina acrílica acuosa (E), en la molécula.

15 Específicamente, el polímero que contiene grupo oxazolona incluye un polímero que contiene un grupo oxazolona producido mediante polimerización de una composición de monómero que contiene una oxazolona polimerizable por adición tal como 2-vinil-2-oxazolona, 2-vinil-4-metil-2-oxazolona, 2-vinil-5-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-5-etil-2-oxazolona, etc., y opcionalmente cualquier otro monómero de polimerización. Los productos comerciales del polímero incluyen "Epocros WS-700" (resina acrílica que contiene grupo oxazolona de tipo soluble en agua, con componente eficaz al 25 %, fabricada por Nippon Shokubai Co., Ltd.), "Epocros WS-300" (resina acrílica que contiene grupo oxazolona de tipo soluble en agua, con componente eficaz al 10 %, fabricada por Nippon Shokubai Co., Ltd.), etc.

20 El polímero que contiene grupo oxazolona (F) como un agente de curado está contenido en una cantidad de 50 ppm a 5.000 ppm como la concentración en sólidos en el agente de tratamiento, y preferiblemente, la razón en masa del contenido en sólidos de la resina acrílica acuosa (E) con respecto al polímero que contiene grupo oxazolona (F) que es un agente de curado para formar una estructura reticulada, concretamente, E/F, es de desde 20/1 hasta 2/3.

25 Al contenerlo dentro del intervalo de concentración y en la razón en masa anteriormente mencionados, el polímero puede formar una estructura reticulada con la resina acrílica acuosa (E) y mejora adicionalmente la adhesividad al material metálico, la adhesividad a película de recubrimiento de resina y la resistencia a la corrosión.

30 La razón en masa de la masa total, en cuanto a elementos metálicos en la misma, del compuesto (A) que tiene una estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ), el compuesto de vanadio (B) y el compuesto de fluorocomplejo de titanio (C) con respecto a la resina acrílica acuosa (E) y el polímero que contiene grupo oxazolona (F), concretamente,  $(A+B+C)/(E+F)$ , es de 10/1 a 1/1. La expresión "en cuanto a elementos metálicos en la misma" significa que el cálculo se basa en la masa del elemento circonio que contiene el compuesto de circonio (A), el elemento vanadio que contiene el compuesto de vanadio (B), y el elemento titanio que contiene el compuesto de fluorocomplejo de titanio (C).

35 (A+B+C)/(E+F) de más de 10/1 que indica una composición rica en sustancia inorgánica puede proporcionar una película de recubrimiento de conversión química que tiene una escasa adhesividad y resistencia a la corrosión; y (A+B+C)/(E+F) de menos de 1/1 que indica una composición rica en sustancia orgánica puede proporcionar una película de recubrimiento de conversión química que tiene una escasa resistencia a la corrosión.

40 El pH del agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención debe ser de 3 a 6. Cuando el pH es de más de 6, la adhesividad entre el material metálico y la película de recubrimiento de conversión química es insuficiente debido a insuficiencia de grabado. Por otra parte, cuando el pH es de menos de 3, el aspecto de la chapa de acero es malo (se produce aspecto granulado) debido al grabado excesivo. En este caso, el aspecto granulado significa que la superficie de la chapa de acero tras el tratamiento de conversión química llega a parecer una superficie granulada, y cuando se frota con la mano, un rodillo o similar, la película de recubrimiento se desprende fácilmente por pelado.

45 El agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención puede producirse mezclando al menos el compuesto que tiene estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ) (A), el compuesto de vanadio (B), el compuesto de fluorocomplejo de titanio (C), el compuesto de fósforo orgánico (Da) y el compuesto de fósforo inorgánico (Db), la resina acrílica acuosa (E) y el polímero que contiene grupo oxazolona (F) como un agente de curado, en agua cada uno en una cantidad predeterminada. En este caso, la concentración en sólidos del agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo en la presente invención es preferiblemente del 0,1 al 20 % en masa, más preferiblemente del 1 al 15 % en masa con respecto al agente de tratamiento.

50 El agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención es un agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo que no contiene sustancialmente nada de un compuesto que contiene un cromo hexavalente y un compuesto que contiene un cromo trivalente, desde el punto de vista de aspectos medioambientales y de seguridad. La expresión "que no contiene sustancialmente nada de compuesto que contiene cromo" significa que el contenido de cromo metálico derivado del compuesto de cromo en el agente de tratamiento de superficies metálicas es de menos de 1 ppm.

60 Además, si se desea, el agente de tratamiento de superficies metálicas en la presente invención puede contener un

espesante, un agente nivelador, un mejorador de la humectabilidad, un tensioactivo, un agente desespumante, un alcohol soluble en agua, un disolvente Cellosolve, etc.

5 El tratamiento de superficie (tratamiento de conversión química) con el agente de tratamiento de superficies metálicas libre de cromo en la presente invención puede llevarse a cabo de la siguiente manera.

10 La etapa de tratamiento previo antes del tratamiento de conversión química en la presente invención no está específicamente limitada. En general, antes del tratamiento de conversión química, el material metálico puede desengrasarse con un líquido desengrasante de álcali para eliminar aceite y suciedad que se han adherido al material metálico, y posteriormente, si se desea, puede llevarse a cabo el procedimiento de acondicionamiento de superficies mediante tratamiento con un ácido, un álcali, un compuesto de níquel, un compuesto de cobalto o similar. Aquí, es deseable que la superficie del material metálico se lave con agua después del tratamiento de modo que permanezca lo menos posible del líquido desengrasante y otros sobre la superficie del material metálico.

15 El tratamiento de conversión química en la presente invención puede llevarse a cabo aplicando el agente de tratamiento de superficies en la presente invención sobre la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio para la formación de película de recubrimiento de conversión química sobre la misma según un método de recubrimiento por rodillos, un método de pulverización con aire, un método de pulverización sin aire, un método de inmersión, un método de recubrimiento por centrifugación, un método de recubrimiento por flujo, 20 un método de recubrimiento por cortina, un método de colada o similar, seguido por secarla para formar una película de recubrimiento de conversión química en la etapa de secado. Durante esto, la temperatura de tratamiento está preferiblemente dentro de un intervalo de 5 a 60 °C, y el tiempo de tratamiento es preferiblemente de 1 a 300 segundos aproximadamente. Cuando la temperatura de tratamiento y el tiempo de tratamiento se encuentran cada uno dentro del intervalo anterior, puede formarse correctamente una película de recubrimiento deseada y el procedimiento resulta económicamente ventajoso. La temperatura de tratamiento es más preferiblemente de 10 a 25 40 °C, y el tiempo de tratamiento es más preferiblemente de 2 a 60 segundos.

30 La chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio se aplica a carrocerías de automóviles, piezas de automóviles, materiales de construcción tales como materiales de tejado, materiales de pared externa, pilares de soporte para invernaderos de PVC para uso agrícola, etc., aparatos electrodomésticos y sus piezas, guardarrailles, paredes insonorizadas, bobinas de chapa para su uso para materiales de ingeniería civil tales como canales de drenaje, etc., y a sus diversos artículos conformados y mecanizados, etc.

35 La etapa de secado no siempre es necesaria para añadir el calor, y cualquier otra eliminación física mediante secado por aire, secado por soplado de aire o similar puede ser suficiente. Sin embargo, para mejorar la capacidad de formación de película y la adhesividad a una superficie metálica, la chapa puede secarse mediante calentamiento. En este caso, la temperatura es preferiblemente de 30 a 250 °C, más preferiblemente de 40 a 200 °C.

40 La cantidad de la película de recubrimiento de conversión química que va a formarse es, tras el secado, preferiblemente de 0,001 a 1 g/m<sup>2</sup>, más preferiblemente de 0,02 a 0,5 g/m<sup>2</sup>. Cuando la cantidad es de 0,001 a 1 g/m<sup>2</sup>, pueden mantenerse una resistencia a la corrosión y adhesividad a película de recubrimiento de resina suficientes y puede prevenirse que se agriete la película de recubrimiento.

45 La película de recubrimiento de conversión química así formada es excelente en cuanto a la resistencia a la corrosión y adicionalmente tiene una buena adhesividad a la película de recubrimiento de resina que se mencionará a continuación, que se forma sobre la película de recubrimiento.

50 En la etapa siguiente, una capa de película de recubrimiento de resina que comprende una pintura, un barniz, una película laminada o similar puede formarse sobre la película de recubrimiento de conversión química formada anteriormente, según un método conocido, mediante lo cual la superficie del material metálico (elemento) que va a protegerse puede protegerse más eficazmente.

55 El grosor de la capa de película de recubrimiento de resina que va a formarse es, tras el secado, preferiblemente de 0,3 a 50 µm.

### Ejemplos

60 La presente invención se describe en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

[Ejemplo de producción 1]

Preparación de resina acrílica (1)

65 Se pusieron 775 partes de agua sometida a intercambio iónico en un recipiente de 4 bocas equipado con una unidad de calentamiento y agitación y, con agitación bajo reflujo de nitrógeno, se calentó el fluido contenido a 80 °C. A



5 continuación, todavía con calentamiento y agitación bajo reflujo de nitrógeno, se añadieron gota a gota un líquido de monómeros mixtos de 160 partes de ácido acrílico, 20 partes de acrilato de etilo y 20 partes de metacrilato de 2-hidroxi-  
10 etilo, y un líquido mixto de 1,6 partes de persulfato de amonio y 23,4 partes de agua sometida a intercambio iónico, al mismo a través de los respectivos embudos de goteo a lo largo de 3 horas. Tras la adición, todavía se continuaron el calentamiento y la agitación bajo reflujo de nitrógeno durante 2 horas. Se detuvo el calentamiento bajo reflujo de nitrógeno y se enfrió la disolución hasta 30 °C con agitación, y después se filtró a través de un tamiz de 200 de malla para obtener una disolución acuosa de una resina acrílica soluble en agua, incolora y transparente (1). La disolución acuosa de la resina acrílica (1) tenía un contenido en compuestos no volátiles del 20 %, un índice de acidez de fracción de sólidos de resina de 623 mg de KOH/g, un índice de grupo hidroxilo de fracción de sólidos de resina de 43 mg de KOH/g y un peso molecular promedio en peso de 8.400. El contenido en compuestos no volátiles se derivó a partir de la masa residual obtenida calentando 2 g de la disolución acuosa de la resina acrílica (1) en un horno a 150 °C durante 1 hora.

15 [Ejemplo de producción 2]

Preparación de resina acrílica (2)

20 Se sintetizó una resina acrílica según el mismo procedimiento que en el ejemplo de producción 1 excepto porque la composición de monómeros para la resina acrílica contenía 30 partes de ácido acrílico, 70 partes de acrilato de etilo y 100 partes de metacrilato de 2-hidroxi-  
25 etilo. Durante el enfriamiento de la resina sintética en el recipiente, el líquido se volvió turbio a aproximadamente 60 °C, y por tanto se añadieron, con agitación, 28,3 partes de amoniaco acuoso al 25 % como un neutralizante. Esto se enfrió hasta 30 °C para dar una disolución acuosa de una resina acrílica de color marrón rojizo pálido (2). La disolución acuosa resultante de resina acrílica (2) tenía un contenido en compuestos no volátiles del 19,4 %, un índice de acidez de fracción de sólidos de resina de 117, un índice de grupo hidroxilo de fracción de sólidos de resina de 216 y un peso molecular promedio en peso de 11.600.

[Ejemplos de producción 3 a 37]

30 Se añadieron un compuesto de circonio (A), un compuesto de vanadio (B), un compuesto de fluorocomplejo de metal (C), un compuesto de fósforo orgánico (Da), un compuesto de fósforo inorgánico (Db), una resina acrílica acuosa (E) y un polímero que contenía un grupo oxazolina (F) como un agente de curado, a agua cada uno en la cantidad predeterminada mostrada en las tablas 1 a 3 a continuación (en los ejemplos comparativos, puede darse el caso de que no se añada cualquier componente). Los agentes de tratamiento de superficies metálicas 1 a 35 se preparan de modo que la cantidad total llega a ser de 1.000 partes en masa.

Tabla 1

	Número de agente de tratamiento de superficies metálicas	Compuesto de Zr (A)		Compuesto de V (B)		Compuesto de fluorocomplejo de metal (C)		Compuesto de fósforo orgánico (Da)		Compuesto de fósforo inorgánico (Db)		Resina acrílica acuosa (E)		Agente de curado (F)		pH
		tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	
Ejemplo de producción 3	1	A1	1,30	B1	1,10	C1	2,10	Da1	0,11	Db1	2,03	E1	1,44	F1	0,04	4,2
Ejemplo de producción 4	2	A2	2,08	B1	1,55	C1	1,68	Da2	0,65	Db1	0,21	E1	1,51	F1	0,06	4,8
Ejemplo de producción 5	3	A3	0,77	B1	0,35	C1	0,56	Da3	2,86	Db2	1,10	E2	0,11	F2	0,48	4,7
Ejemplo de producción 6	4	A4	1,55	B1	1,32	C1	1,46	Da1	0,35	Db1	0,22	E1	0,58	F1	0,04	4,1
Ejemplo de producción 7	5	A1	0,81	B1	0,88	C1	0,75	Da2	0,88	E3	0,51	E3	0,51	F1	0,04	4,1
Ejemplo de producción 8	6	A3	1,61	B1	1,33	C1	0,98	Da1	0,14	Db1	1,21	E1	0,21	F2	0,08	5,8
Ejemplo de producción 9	7	A2	0,80	B1	0,66	C1	0,43	Da2	0,34	Db2	1,33	E2	0,11	F1	0,08	5,6
Ejemplo de producción 10	8	A1	0,43	B1	0,33	C1	0,29	Da3	0,43	Db1	0,21	E3	0,18	F2	0,08	5,4
Ejemplo de producción 11	9	A2	1,02	B1	0,90	C1	1,03	Da1	0,34	Db2	0,21	E2	0,10	F2	0,08	5,4
Ejemplo de producción 12	10	A4	0,16	B1	0,14	C1	0,18	Da2	1,22	E3	0,15	E3	0,15	F1	0,01	5,4
Ejemplo de producción 13	11	A1	1,00	B1	0,66	C1	0,98	Da3	2,30	Db2	0,16	E3	0,11	F2	0,08	3,8
Ejemplo de producción 14	12	A2	0,98	B1	0,82	C1	0,96	Da1	0,15	Db2	0,09	E1	0,08	F1	0,03	4,9
								Da3	1,00	E3	0,08	E3	0,08	F1	0,03	4,9
								Da2	0,25	Db1	0,87	E2	0,09	F1	0,01	5,4
								Da1	0,13	E3	0,08	E3	0,08	F1	0,04	5,6
								Da3	0,75	E1	1,06	E1	1,06	F1	0,04	5,6
								Da1	0,12	Db1	0,24	E1	0,51	F1	0,03	3,7
								Da3	0,91	E3	0,48	E3	0,48	F1	0,03	3,7

Tabla 2

Número de agente de tratamiento superficies metálicas	Compuesto de Zr (A)		Compuesto de V (B)		Compuesto de fluorocomplejo de metal (C)		Compuesto de fósforo orgánico (Da)		Compuesto de fósforo inorgánico (Db)		Resina acrílica acuosa (E)		Agente de curado (F)		pH
	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	
Ejemplo de producción 15	A2	0,51	B1	0,73	C1	0,82	Da1	0,22	Db1	0,59	E2	0,06	F1	0,14	3,4
Ejemplo de producción 16	A3	1,02	B1	0,71	C1	0,69	Da3	0,57	Db2	0,32	E1	0,10	F2	0,30	4,1
							Da2	0,88			E3	0,02			
Ejemplo de producción 17	A1	0,28	B1	0,51	C1	0,11	Da2	0,61	Db1	0,24	E2	0,03	F1	0,11	4,9
Ejemplo de producción 18	A4	0,88	B1	1,50	C1	0,81	Da2	0,39	Db1	0,24	E1	0,18	F2	0,01	4,6
							Da1	0,55			E3	0,26			
Ejemplo de producción 19	A1	1,03	B1	1,21	C1	0,99	Da2	0,41	Db1	0,46	E1	0,56	F1	0,08	3,1
Ejemplo de producción 20	A1	0,20	B1	0,38	C1	0,29	Da1	0,24	Db2	0,11	E3	0,12	F2	0,02	5,1
							Da3	1,01			E1	0,19			
Ejemplo de producción 21	A2	1,38	B1	1,85	C1	1,22	Da2	0,26	Db1	0,59	E3	0,33	F1	0,06	3,8
							Da1	0,89			E1	0,47			
Ejemplo de producción 22	A1	0,81	B1	1,50	C1	1,19	Da2	0,77	Db1	0,44	E2	0,17	F1	0,07	4,1
Ejemplo de producción 23	A2	1,10	B1	3,12	C1	1,43	Da1	0,15	Db1	0,23	E1	0,19	F2	0,08	3,3
							Da3	1,12			E3	0,33			
Ejemplo de producción 24	A3	0,51	B2	1,46	C1	0,70	Da1	0,43	Db1	0,10	E2	0,12	F1	0,08	5,7
							Da3	1,10			E3	0,10			
Ejemplo de producción 25	A2	0,42	B1	0,26	C1	0,55	Da1	0,19	Db2	0,33	E2	0,10	F1	0,27	3,4
							Da2	0,88			E3	0,10			
Ejemplo de producción 26	A4	0,66	B1	1,53	C1	0,91	Da1	0,22	Db1	0,83	E1	0,25	F2	0,08	3,3
							Da3	0,67							

Tabla 3

	Número de agente de tratamiento de superficies metálicas	Compuesto de Zr (A)		Compuesto de V (B)		Compuesto de fluorocomplejo de metal (C)		Compuesto de fósforo orgánico (Da)		Compuesto de fósforo inorgánico (Db)		Resina acrílica acuosa (E)		Agente de curado (F)		pH
		tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	tipo	cantidad añadida [% en masa]	
Ejemplo de producción 27		A1	0,65	B1	0,81	C2	1,50	Da1	0,33	Db2	0,41	E1	0,32	F1	0,08	4,6
Ejemplo de producción 28		A2	1,01	B1	1,34	C1	0,88	Da3	1,00	Db1	0,58	E4	0,19	F1	0,08	3,8
Ejemplo de producción 29		A1	0,58	B1	0,66	C1	1,02	Da1	1,58	Db1	0,86	E5	0,33	F1	0,10	4,3
Ejemplo de producción 30		A4	0,43	B1	0,51	C1	0,65	Da2	0,33	Db1	0,41	E2	0,16	F1	0,08	6,6
Ejemplo de producción 31		A1	1,22	B1	0,85	C1	1,23	Da2	1,22	Db2	0,33	E1	0,09	F2	0,02	4,7
Ejemplo de producción 32		A3	1,10	-	-	C1	1,70	Da1	0,21	Db1	0,42	E1	0,32	F1	0,08	5,8
Ejemplo de producción 33		A1	0,99	B1	1,32	-	-	Da3	1,30	Db1	0,16	E1	1,03	F2	0,08	3,3
Ejemplo de producción 34		A2	1,48	B1	0,96	C1	1,96	Da2	0,15	Db1	0,42	E1	0,15	F2	0,08	4,1
Ejemplo de producción 35		A2	0,65	B1	0,81	C1	1,02	Da3	0,89	-	-	E1	0,32	F1	0,08	4,3
Ejemplo de producción 36		A3	1,01	B2	1,34	C1	0,88	Da1	0,33	Db1	0,58	-	-	F1	0,08	5,7
Ejemplo de producción 37		A2	0,43	B1	0,51	C1	0,65	Da2	1,02	Db2	0,66	E1	0,16	F3	0,08	4,5

Las notas explicativas en las tablas 1 a 3 anteriores son las siguientes.

(Compuesto de circonio (A))

- 5 A1: nitrato de circonilo (catión,  $ZrO^{2+}$ )  
 A2: acetato de circonilo (catión,  $ZrO^{2+}$ )  
 A3: sulfato de circonilo (catión,  $ZrO^{2+}$ )  
 10 A4: carbonato de circonilamonio (catión,  $ZrO^{2+}$ )

(Compuesto de vanadio (B))

- 15 B1: metavanadato de amonio  
 B2: metavanadato de sodio

(Compuesto de fluorocomplejo de metal (C))

- 20 C1: fluoruro de amonio y titanio (anión,  $TiF_6^{2-}$ )  
 C2: fluoruro de amonio y circonio (anión,  $ZrF_6^{2-}$ )

25 (Compuesto de fósforo orgánico (Da))

- Da1: ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico  
 Da2: ácido aminotrimetilenfosfónico  
 30 Da3: ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico

(Compuesto de fósforo inorgánico (Db))

- 35 Db1: dihidrogenofosfato de monoamonio  
 Db2: monohidrogenofosfato de diamonio

(Resina acrílica acuosa (E))

- 40 E1: poli(ácido acrílico) de bajo peso molecular ("Jurymer AC-10L" fabricado por Nippon Pure Chemical Co., Ltd., índice de acidez de fracción de sólidos: 779 mg de KOH/g, peso molecular promedio en peso: de 20.000 a 30.000, material no volátil: 40 %)  
 45 E2: poli(ácido acrílico) de alto peso molecular ("Jurymer AC-10H" fabricado por Nippon Pure Chemical Co., Ltd., índice de acidez de fracción de sólidos: 779 mg de KOH/g, peso molecular promedio en peso: 150.000, material no volátil: 20 %)  
 E3: resina acrílica (1) (preparada en el ejemplo de producción 1; índice de acidez de fracción de sólidos: 623 mg de KOH/g, peso molecular promedio en peso: 8.400)  
 50 E4: Adeka Bontighter HUX-232 (resina de uretano acuosa fabricada por Adeka Corporation, índice de acidez de fracción de sólidos: 30 mg de KOH/g, material no volátil: 30 %)  
 55 E5: resina acrílica (2) (preparada en el ejemplo de producción 2; índice de acidez de fracción de sólidos: 117 mg de KOH/g, peso molecular promedio en peso: 11.600)

(Polímero que contiene grupo oxazolina (F) como agente de curado)

- 60 F1: resina acrílica que contiene grupo oxazolina ("Epocros WS-300" fabricada por Nippon Shokubai Co., Ltd.)  
 F2: resina acrílica que contiene grupo oxazolina ("Epocros WS-500" fabricada por Nippon Shokubai Co., Ltd.)  
 F3: policarbodiimida ("Carbodilite SW-12G" fabricada por Nisshinbo Chemical Inc.)

65 (Chapa de ensayo)

Usando una chapa de acero laminada en frío que tenía un grosor de 0,5 mm como una chapa de partida, se produjo una tira de acero revestida con aleación de Zn-Al-Mg que tenía una capa de revestimiento fundida que tenía una composición mostrada en la tabla 4 a continuación. Se cortó cada tira de acero en chapas de acero revestidas de 210 mm x 300 mm. La cantidad de revestimiento era de 60 g/m<sup>2</sup> por un lado.

Tabla 4

(% en masa)

Chapa de acero revestida	Al	Mg	Si, Ti, B	Zn
P1	4,2	1,5	-	resto
P2	6,0	3,0	Si: 0,02	resto
P3	6,0	3,0	Si: 0,02, Ti: 0,05, B: 0,003	resto
P4	6,0	3,0	-	resto
P5	8,1	3,0	-	resto
P6	9,8	3,0	-	resto
P7	9,8	3,0	Si: 0,21	resto
P21	1,1	9,4	-	resto
P22	1,1	6,0	-	resto
P23	1,2	1,1	-	resto
P24	1,5	1,5	-	resto
P25	2,5	3,0	-	resto
P26	2,5	3,0	Si: 0,040	resto
P27	3,5	3,0	-	resto
P28	3,9	9,6	-	resto
P29	3,9	1,1	-	resto
P30	2,5	3,0	Ti: 0,05, B: 0,003	resto
P31	2,5	3,0	Si: 0,02, Ti: 0,05, B: 0,003	resto
P32	0,8	0,7	-	resto

[Ejemplos 1 a 68 y ejemplos comparativos 1 a 23]

(Desengrasado/tratamiento de superficie)

Se desengrasó la chapa de acero revestida anteriormente mencionada pulverizando con un agente desengrasante de álcali (SURFCLEANER 155 fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) a 60 °C durante 2 minutos, después se aclaró con agua y se secó a 80 °C. Posteriormente, tras controlar la concentración en sólidos para obtener una cantidad de recubrimiento seco (0,2 g/m<sup>2</sup>) como en las tablas 5 a 10 facilitadas a continuación, se aplicó el agente de tratamiento de superficies metálicas producido en el ejemplo de producción anteriormente mencionado sobre la placa de acero revestida desengrasada anteriormente mencionada con un dispositivo de recubrimiento de barras, y se secó de modo que la temperatura alcanzada por el sustrato de metal podía ser de 80 °C, usando un horno de circulación de aire caliente, produciendo de este modo una chapa de ensayo que tenía una película de recubrimiento de conversión química formada sobre la misma.

[Formación de capa de película de recubrimiento de resina]

Se aplicó un adhesivo epoxídico a la superficie de la chapa de ensayo y se unió una película de cloruro de vinilo a la misma para preparar una chapa de acero laminada.

A partir de cada chapa de acero tratada con conversión química y cada chapa de acero laminada producida anteriormente, se cortaron probetas para preparar chapas de ensayo y se realizaron los ensayos de evaluación mencionados a continuación. Los resultados se muestran en las tablas 5 a 10 a continuación.

(Adhesividad en funcionamiento de película)

Se cortó una probeta JIS n.º 13 A a partir de la chapa de acero laminada adherida a película y se sometió la probeta a un alargamiento del 18 % usando un dispositivo de ensayo de tracción. Posteriormente, se realizaron dos líneas de corte paralelas en la parte horizontal de la película de la probeta, a un intervalo de 15 mm en la dirección longitudinal de la probeta, y se sometió la película entre las líneas paralelas a pelado forzado, y se midió la resistencia al pelado. Se evaluó la probeta según los siguientes criterios. Aquellas a las que se les asigna una puntuación de 3 o más presentan una calidad que pasa.

<Criterios de evaluación>

## ES 2 675 151 T3

4: Resistencia al pelado de 50 N/15 mm o más.

3: Resistencia al pelado de 37,5 N/15 mm o más y menos de 50 N/15 mm.

5 2: Resistencia al pelado de 15 N/15 mm o más y menos de 37,5 N/15 mm.

1: Resistencia al pelado de menos de 15 N/15 mm.

(Impermeabilidad)

10 Se cortó una probeta JIS n.º 13 A a partir de la chapa de acero laminada adherida a película, se sumergió en agua en ebullición durante 4 horas y después se midió la resistencia al pelado de la película (N/15 mm) en la zona plana de la probeta según el mismo método que el del ensayo de adhesividad en funcionamiento de película anteriormente mencionado. Se llevó a cabo la evaluación según los siguientes criterios. Aquellas a las que se les asigna una puntuación de 3 o más presentan una calidad que pasa.

15

<Criterios de evaluación>

4: Resistencia al pelado de 50 N/15 mm o más.

20

3: Resistencia al pelado de 37,5 N/15 mm o más y menos de 50 N/15 mm.

2: Resistencia al pelado de 15 N/15 mm o más y menos de 37,5 N/15 mm.

25 1: Resistencia al pelado de menos de 15 N/15 mm.

(Aspecto (aspecto granulado))

30 Se comprobó visualmente el aspecto de cada chapa de ensayo después del tratamiento de conversión química (en cuanto a si la chapa de ensayo llegó a tener un aspecto granulado o no). Se llevó a cabo la evaluación según los siguientes criterios. Aquellas a las que se les asigna una puntuación de 3 presentan una calidad que pasa.

<Criterios de evaluación>

35 3: Cuando se frotó la superficie con la mano o un rodillo, no se desprendió polvo (= película de recubrimiento).

1: Cuando se frotó la superficie con la mano o un rodillo, se desprendió algo de polvo (= película de recubrimiento).

(Estabilidad del baño)

40 Se almacenó el agente de tratamiento de superficies metálicas producido en cada baño termostático de 40 °C y 5 °C durante un determinado periodo de tiempo (un mes) y se comprobó la presencia o ausencia de espesamiento o sedimentación. Se llevó a cabo la evaluación según los siguientes criterios. Aquellos a los que se les asigna una puntuación de 3 presentan una calidad que pasa.

45

<Criterios de evaluación>

3: Tras el almacenamiento en cada baño termostático de 40 °C y 5 °C durante 1 mes, no se produjo ni espesamiento ni sedimentación.

50

1: Tras el almacenamiento en cada baño termostático de 40 °C y 5 °C durante 1 mes, se produjo espesamiento o sedimentación.

(Resistencia a la corrosión (capacidad antiherrumbre temporal))

55 Se sellaron con cinta cuatro esquinas de la chapa de acero tratada con conversión química (antes de la adhesión para laminación) y se sometieron a ensayo según un ensayo SST (ensayo de pulverización de sal). Se llevó a cabo la evaluación según los siguientes criterios. Aquellas sin herrumbre blanca en 24 horas o más presentan una calidad que pasa. Posteriormente, se continuó el ensayo hasta 72 horas, y aquellas que presentan un valor superior durante un periodo de tiempo prolongado son mejores.

60

<Criterios de evaluación>

Tiempo: Periodo de tiempo en el que no se forma herrumbre blanca en la zona plana.

65

-: Se produjo herrumbre blanca en la zona plana en 24 horas en el ensayo SST.

Tabla 5

Ejemplo	Formulación de agente de tratamiento	Chapa de acero revestida	Cantidad de recubrimiento [g/m <sup>2</sup> ]	Agente de acondicionamiento de superficies	Adhesividad de película		Aspecto (aspecto granulado)	Estabilidad del baño		Resistencia a la corrosión
					Mateabilidad	Impermeabilidad		40 °C	5 °C	
Ejemplo 1	Ejemplo de producción 3	P1	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 2	Ejemplo de producción 3	P2	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 3	Ejemplo de producción 3	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 4	Ejemplo de producción 3	P4	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 5	Ejemplo de producción 3	P5	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 6	Ejemplo de producción 3	P6	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 7	Ejemplo de producción 3	P7	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 8	Ejemplo de producción 4	P3	0,2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 9	Ejemplo de producción 5	P3	0,2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 10	Ejemplo de producción 6	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 11	Ejemplo de producción 7	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 12	Ejemplo de producción 8	P3	0,2	-	4	3	3	3	3	48 h
Ejemplo 13	Ejemplo de producción 9	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 14	Ejemplo de producción 10	P3	0,2	-	4	3	3	3	3	48 h
Ejemplo 15	Ejemplo de producción 11	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 16	Ejemplo de producción 12	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 17	Ejemplo de producción 13	P3	0,2	-	3	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 18	Ejemplo de producción 14	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h



Tabla 6

Ejemplo	Formulación de agente de tratamiento	Chapa de acero revestida	Cantidad de película de recubrimiento [g/m <sup>2</sup> ]	Agente de acondicionamiento de superficies	Adhesividad de película		Aspecto (aspecto granulado)	Estabilidad del baño		Resistencia a la corrosión
					Maleabilidad	Impermeabilidad		40 °C	5 °C	
Ejemplo 19	Ejemplo de producción 15	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 20	Ejemplo de producción 16	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 21	Ejemplo de producción 17	P3	0,2	-	3	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 22	Ejemplo de producción 18	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 23	Ejemplo de producción 19	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	72 h
Ejemplo 24	Ejemplo de producción 20	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	72 h
Ejemplo 25	Ejemplo de producción 21	P3	0,2	-	4	4	3	3	3	72 h
Ejemplo 26	Ejemplo de producción 22	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	72 h
Ejemplo 27	Ejemplo de producción 23	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	72 h
Ejemplo 28	Ejemplo de producción 24	P3	0,2	Ni	4	3	3	3	3	72 h
Ejemplo 29	Ejemplo de producción 25	P3	0,2	-	4	4	3	3	3	72 h
Ejemplo 30	Ejemplo de producción 26	P3	0,2	Ni	4	4	3	3	3	72 h

Tabla 7

	Formulación de agente de tratamiento	Chapa de acero revestida	Cantidad de recubrimiento [g/m <sup>2</sup> ]	Agente de acondicionamiento de superficies	Adhesividad de película		Aspecto (aspecto granulado)	Estabilidad del baño		Resistencia a la corrosión
					Maleabilidad	Impermeabilidad		40 °C	5 °C	
Ejemplo comparativo 1	Ejemplo de producción 27	P3	0,2	-	3	2	3	3	3	-
Ejemplo comparativo 2	Ejemplo de producción 28	P3	0,2	-	2	1	3	3	3	24 h
Ejemplo comparativo 3	Ejemplo de producción 29	P3	0,2	-	2	1	3	3	3	24 h
Ejemplo comparativo 4	Ejemplo de producción 30	P3	0,2	-	2	2	3	3	3	-
Ejemplo comparativo 5	Ejemplo de producción 31	P3	0,2	-	3	2	3	3	3	-
Ejemplo comparativo 6	Ejemplo de producción 32	P3	0,2	-	4	4	1	3	3	-
Ejemplo comparativo 7	Ejemplo de producción 33	P3	0,2	-	2	1	1	1	3	-
Ejemplo comparativo 8	Ejemplo de producción 34	P3	0,2	-	2	2	3	1	1	-
Ejemplo comparativo 9	Ejemplo de producción 35	P3	0,2	-	3	3	3	3	3	-
Ejemplo comparativo 10	Ejemplo de producción 36	P3	0,2	-	2	1	1	3	3	24 h
Ejemplo comparativo 11	Ejemplo de producción 37	P3	0,2	-	3	2	3	3	3	-

Tabla 8

	Formulación de agente de tratamiento	Chapa de acero revestida	Cantidad de película de recubrimiento [g/m <sup>2</sup> ]	Agente de acondicionamiento de superficies	Adhesividad de película		Aspecto (aspecto granulado)	Estabilidad del baño		Resistencia a la corrosión
					Maleabilidad	Impermeabilidad		40 °C	5 °C	
Ejemplo 31	Ejemplo de producción 14	P21	0.2	-	3	3	3	3	3	48 h
Ejemplo 32	Ejemplo de producción 14	P22	0.2	-	3	3	3	3	3	48 h
Ejemplo 33	Ejemplo de producción 14	P23	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 34	Ejemplo de producción 14	P24	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 35	Ejemplo de producción 14	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 36	Ejemplo de producción 14	P26	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 37	Ejemplo de producción 14	P27	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 38	Ejemplo de producción 14	P28	0.2	-	3	3	3	3	3	48 h
Ejemplo 39	Ejemplo de producción 14	P29	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 40	Ejemplo de producción 14	P30	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 41	Ejemplo de producción 14	P31	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 42	Ejemplo de producción 14	P23	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 43	Ejemplo de producción 14	P24	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 44	Ejemplo de producción 14	P26	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 45	Ejemplo de producción 14	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 46	Ejemplo de producción 3	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 47	Ejemplo de producción 4	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 48	Ejemplo de producción 5	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 49	Ejemplo de producción 6	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 50	Ejemplo de producción 7	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 51	Ejemplo de producción 8	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 52	Ejemplo de producción 9	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 53	Ejemplo de producción 10	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 54	Ejemplo de producción 11	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 55	Ejemplo de producción 12	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h
Ejemplo 56	Ejemplo de producción 13	P25	0.2	-	3	3	3	3	3	24 h

Tabla 9

Ejemplo	Formulación de agente de tratamiento	Chapa de acero revestida	Cantidad de recubrimiento [g/m <sup>2</sup> ]	Agente de acondicionamiento de superficies	Adhesividad de película		Aspecto (aspecto granulado)	Estabilidad del baño		Resistencia a la corrosión
					Maleabilidad	Impermeabilidad		40 °C	5 °C	
Ejemplo 57	Ejemplo de producción 15	P27	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 58	Ejemplo de producción 16	P27	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 59	Ejemplo de producción 17	P27	0,2	-	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 60	Ejemplo de producción 18	P27	0,2	Ni	4	4	3	3	3	24 h
Ejemplo 61	Ejemplo de producción 19	P27	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 62	Ejemplo de producción 20	P27	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 63	Ejemplo de producción 21	P27	0,2	-	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 64	Ejemplo de producción 22	P27	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 65	Ejemplo de producción 23	P27	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 66	Ejemplo de producción 24	P27	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 67	Ejemplo de producción 25	P27	0,2	-	4	4	3	3	3	48 h
Ejemplo 68	Ejemplo de producción 26	P27	0,2	Ni	4	4	3	3	3	48 h

Tabla 10

	Formulación de agente de tratamiento	Chapa de acero revestida	Cantidad de recubrimiento [g/m <sup>2</sup> ]	Agente de acondicionamiento de superficies	Adhesividad de película		Aspecto (aspecto granulado)	Estabilidad del baño		Resistencia a la corrosión
					Maleabilidad	Impermeabilidad		40 °C	5 °C	
Ejemplo comparativo 12	Ejemplo de producción 27	P31	0,2	-	3	2	2	3	3	-
Ejemplo comparativo 13	Ejemplo de producción 28	P31	0,2	-	2	1	3	3	3	24 h
Ejemplo comparativo 14	Ejemplo de producción 29	P31	0,2	-	2	1	3	3	3	24 h
Ejemplo comparativo 15	Ejemplo de producción 30	P31	0,2	-	3	2	3	3	3	-
Ejemplo comparativo 16	Ejemplo de producción 31	P31	0,2	-	3	2	3	3	3	-
Ejemplo comparativo 17	Ejemplo de producción 32	P31	0,2	-	4	4	1	3	3	-
Ejemplo comparativo 18	Ejemplo de producción 33	P31	0,2	-	2	1	1	1	3	-
Ejemplo comparativo 19	Ejemplo de producción 34	P31	0,2	-	2	2	3	1	1	-
Ejemplo comparativo 20	Ejemplo de producción 35	P31	0,2	-	3	3	3	3	3	-
Ejemplo comparativo 21	Ejemplo de producción 36	P31	0,2	-	2	1	1	3	3	24 h
Ejemplo comparativo 22	Ejemplo de producción 37	P31	0,2	-	3	2	3	3	3	-
Ejemplo comparativo 23	Ejemplo de producción 14	P32	0,2	-	3	3	1	3	3	24 h

## ES 2 675 151 T3

Las notas explicativas en las tablas 5 a 10 anteriores son las siguientes.

(Agente de acondicionamiento de superficies)

5 Ni: agente de acondicionamiento de superficies a base de níquel (NP Conditioner 710 fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.)

-: sin acondicionamiento de superficie

10 La cantidad de recubrimiento de Ni fue de 5 mg/m<sup>2</sup>.

15 A partir de las tablas 5 a 10, se conoce que todos los agentes de tratamiento de superficies metálicas de los ejemplos formaron películas de recubrimiento que son más excelentes en cuanto a la resistencia a la corrosión y la impermeabilidad y tienen una mejor adhesividad a chapas de acero revestidas con aleación de cinc-aluminio-magnesio y a la película laminada de la película de recubrimiento de resina formada sobre las chapas de acero, que las formadas a partir de los agentes de tratamiento de superficies metálicas de los ejemplos comparativos.

20 En los ejemplos comparativos 1 y 12, se usó fluoruro de amonio y circonio en lugar de fluoruro de amonio y titanio, pero la impermeabilidad y la resistencia a la corrosión eran escasas.

En los ejemplos comparativos 2 y 13 y los ejemplos comparativos 3 y 14, se usó una resina de uretano acuosa que tenía un bajo índice de acidez o una resina acrílica acuosa que tenía un bajo índice de acidez en lugar de la resina acrílica acuosa que tenía un alto índice de acidez, pero la adhesividad era escasa.

25 En los ejemplos comparativos 4 y 15, el pH era superior a 6 y el grabado fue insuficiente, y por tanto la adhesividad era escasa.

30 En los ejemplos comparativos 5 y 16,  $(A + B + C)/(E + F)$  es mayor de 10/1 (la cantidad de la sustancia inorgánica era demasiado grande), y por tanto la adhesividad o la resistencia a la corrosión eran escasas.

Los ejemplos comparativos 6 y 17 no contenían un compuesto de vanadio, en los que, por tanto, la resistencia a la corrosión era escasa y el aspecto parecía granulado.

35 Los ejemplos comparativos 7 y 18 no contenían un compuesto de fluoruro de titanio, en los que, por tanto, la resistencia a la corrosión y la adhesividad eran escasas.

Los ejemplos comparativos 8 y 19 no contenían un compuesto de fósforo orgánico, en los que, por tanto, el compuesto de vanadio se disolvió de manera escasa y la resistencia a la corrosión era escasa.

40 Los ejemplos comparativos 9 y 20 no contenían un compuesto de fósforo inorgánico, en los que, por tanto, la resistencia a la corrosión era escasa.

45 Los ejemplos comparativos 10 y 21 no contenían una resina acrílica acuosa que tenía un alto índice de acidez y, por tanto, eran insuficientes en cuanto al punto de capacidad de formación de película. En estos, la adhesividad era escasa y el aspecto parecía granulado.

50 En los ejemplos comparativos 11 y 22, se usó un agente de curado diferente (carbodiimida) en lugar del polímero que contenía grupo oxazolona, pero no pudo obtenerse una reticulación suficiente, y por tanto, en estos, la impermeabilidad o la resistencia a la corrosión eran escasas.

En el ejemplo comparativo 23, el contenido en Al en la chapa de acero revestida era pequeño y por tanto, debido al grabado excesivo, el aspecto parecía granulado.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio con un agente de tratamiento de superficies metálicas, que comprende:
- 5 una etapa de formar una capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio sobre la superficie de una chapa de acero, y una etapa de tratar la superficie de la capa de revestimiento con un agente de tratamiento de superficies metálicas posteriormente después de la etapa de formar la capa de revestimiento, en el que la capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio es una capa de revestimiento que contiene Al: del 1,0 al 10 % en masa y Mg: del 1,0 al 10 % en masa siendo el resto Zn e impurezas inevitables, el agente de tratamiento de superficies metálicas contiene un compuesto (A) que tiene una estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ), un compuesto de vanadio (B), un compuesto de fluorocomplejo de titanio (C), un compuesto de fósforo orgánico (Da) que contiene un grupo ácido fosfórico y/o un grupo ácido fosfónico, un compuesto de fósforo inorgánico (Db), una resina acrílica acuosa (E) y un polímero que contiene grupo oxazolina (F) como un agente de curado, el índice de acidez de la resina acrílica acuosa (E) es de 300 mg de KOH/g o más, el contenido de la resina acrílica acuosa (E) con respecto al agente de tratamiento de superficies metálicas es de 100 ppm a 30.000 ppm como la concentración del contenido en sólidos de resina en el mismo, el contenido del polímero que contiene grupo oxazolina (F) con respecto al agente de tratamiento de superficies metálicas es de 50 ppm a 5.000 ppm como concentración del contenido en sólidos en el mismo, y la razón en masa de la masa total, en cuanto a elementos metálicos en la misma, del compuesto (A) que tiene una estructura de circonilo ( $[Zr=O]^{2+}$ ), el compuesto de vanadio (B) y el compuesto de fluorocomplejo de titanio (C) con respecto al contenido en sólidos de la resina acrílica acuosa (E) y el polímero que contiene grupo oxazolina (F),  $(A+B+C)/(E+F)$  = de 10/1 a 1/1, y el pH del agente de tratamiento de superficies metálicas es de 3 a 6.
2. El método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio con un agente de tratamiento de superficies metálicas según la reivindicación 1, en el que la razón en masa de los contenidos en sólidos de la resina acrílica acuosa (E) con respecto al polímero que contiene grupo oxazolina (F) que es un agente de curado,  $E/F$  = de 20/1 a 2/3.
3. El método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio con un agente de tratamiento de superficies metálicas según la reivindicación 1 o 2, en el que la razón en masa del compuesto de fósforo orgánico (Da) con respecto al compuesto de fósforo inorgánico (Db),  $Da/Db$  = de 5/1 a 1/2, en cuanto al elemento fósforo en los mismos.
4. El método para tratar la superficie de una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio con un agente de tratamiento de superficies metálicas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la capa de revestimiento de aleación de cinc-aluminio-magnesio contiene además uno o más de Si: del 0,001 al 2,0 % en masa, Ti: del 0,001 al 0,1 % en masa y B: del 0,001 al 0,045 % en masa.
5. Una chapa de acero revestida con aleación de cinc-aluminio-magnesio obtenida por tratamiento según el método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.