(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 719 954**

(51) Int. CI.:

C23C 22/06 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/82 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01)
C25D 5/36 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014 PCT/JP2014/056749**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14156695**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 14775020 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2980272**

(54) Título: **Agente para tratar una superficie de metal, y método para tratar una superficie de metal**

(30) Prioridad:

28.03.2013 JP 2013070148

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.07.2019

(73) Titular/es:

NIPPON PAINT SURF CHEMICALS CO., LTD. (100.0%)
4-1-15, Minamishinagawa, Shinagawa-ku
Tokyo 140-8675, JP

(72) Inventor/es:

TOI, TERUZO y
UENO, TAKAYUKI

(74) Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

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 para tratar una superficie de metal, y método para tratar una superficie de metal

Campo técnico

La presente invención se refiere a un agente de tratamiento de superficies de metal, y a un método de tratamiento de superficies de metal.

Técnica anterior

Se han aplicado tratamientos de superficies para conferir resistencia a la corrosión a diversas bases metálicas. En particular, se ha usado de manera general un tratamiento con fosfato de zinc como base metálica en la construcción de automóviles. Sin embargo, este tratamiento con fosfato de zinc tiene el problema de que se genera una gran cantidad de lodo como subproducto. Por tanto, existe una demanda de un tratamiento de superficies de última generación que no use fosfato de zinc. Como uno de estos, se ha estudiado un tratamiento de superficies que emplea un agente de tratamiento de superficies que contiene circonio, titanio y hafnio (a continuación en el presente documento, denominado “agente de tratamiento de superficies de sistema de circonio”).

A propósito, la base metálica usada en la construcción de automóviles y que se requiere que tenga una alta resistencia a la corrosión se somete habitualmente a un recubrimiento por electrodeposición catiónica después del tratamiento de superficie. Como motivo por el cual se emplea el recubrimiento por electrodeposición catiónica, además de que la película de recubrimiento obtenida mediante el recubrimiento por electrodeposición catiónica tiene una resistencia a la corrosión excelente, es importante que el recubrimiento por electrodeposición catiónica tenga la propiedad de que el recubrimiento pueda aplicarse a las cuatro esquinas de la carrocería de un automóvil que tiene una forma complicada, es decir, el recubrimiento por electrodeposición catiónica tiene el denominado “poder de lanzamiento”.

Tal como está, cuando el recubrimiento por electrodeposición catiónica se aplica a una base metálica cuya superficie se ha tratado con el agente de tratamiento de superficies de sistema de circonio, hay casos en los que puede no obtenerse un efecto suficiente en el poder de lanzamiento. Por lo tanto, en el caso en el que se aplica el revestimiento de electrodeposición catiónica, cuando la potencia de lanzamiento no es suficiente, es difícil obtener suficiente resistencia a la corrosión.

En el documento de patente 1, por ejemplo, se describe un líquido de tratamiento de conversión química para superficies de metal, que contiene al menos un compuesto seleccionado de un compuesto de titanio acuoso y un compuesto de circonio acuoso, y un compuesto orgánico que tiene una pluralidad de grupos funcionales como estabilizador, y como compuesto orgánico, por ejemplo, puede usarse un compuesto que tiene una pluralidad de grupos carboxílicos tales como ácido láctico. Sin embargo, en el documento de patente 1, aunque se describe la adhesividad del recubrimiento entre la superficie de la base metálica que se trató con el líquido de conversión química para la superficie metálica y una película de recubrimiento por electrodeposición y la resistencia a la corrosión, la capacidad de recubrimiento de la electrodeposición (suavidad y poder de lanzamiento) no se describe.

En el documento de patente 2, se describe un agente de tratamiento de superficies de sistema de circonio que tiene un grupo funcional reactivo electrófilo. Sin embargo, un agente de tratamiento de superficies descrito en el documento de patente 2 no es un agente de tratamiento de superficies de metal (un denominado “agente de tratamiento de superficies reactivo”) de un tipo en el que se forma una película por una variación de pH provocada por el ataque químico sobre una superficie de base metálica, sino que se utiliza como agente de tratamiento de superficies de metal (denominado “agente de tratamiento de superficies de tipo de recubrimiento”) de un tipo en el que se forma una película recubriendo una superficie de base metálica y secándola. Además, en el documento de patente 2, dado que no hay una descripción del recubrimiento por electrodeposición de la base metálica que se trata en la superficie con el agente de tratamiento de superficies de metal, no hace falta decir que no se describe la capacidad de recubrimiento por electrodeposición (suavidad y potencia de lanzamiento).

El documento de patente 3 describe que puede desarrollarse un excelente poder de lanzamiento cuando el recubrimiento por electrodeposición catiónica se aplica a una base metálica cuya superficie se ha tratado con un agente de tratamiento de superficies de metal para el recubrimiento por electrodeposición catiónica que contiene ión de circonio e ión de estaño. Además, en el documento de patente 3, hay una descripción del efecto que el benzotriazol puede tener si se añade al agente de tratamiento de superficies de metal para el recubrimiento por electrodeposición catiónica como agente de protección frente al óxido. Sin embargo, el agente de tratamiento de superficies descrito en el documento de patente 3 puede no desarrollar un poder de lanzamiento satisfactorio.

El documento WO 2009/069111 A2 describe una composición de recubrimiento de sol-gel que comprende un organosilano hidrolizado, un precursor organometálico y un inhibidor de la corrosión, en la que el inhibidor de la corrosión es un quelante del precursor organometálico.

Documento de patente 1: Publicación internacional PCT n.º WO2011/002040

Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa no examinada, número de publicación 2001-329379

Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa no examinada, número de publicación 2008-291345

Divulgación de la invención

Problemas que van a solucionarse mediante la invención

Por tanto, en su presente estado no se encuentra un agente de tratamiento de superficies de metal que sea capaz de conferir, además de suficiente resistencia a la corrosión, excelente capacidad de recubrimiento por electrodeposición a la base metálica.

La presente invención se realiza para solucionar los problemas descritos anteriormente y pretende proporcionar un agente de tratamiento de superficies de metal y un método de tratamiento de superficies de metal, que pueden conferir una excelente capacidad de recubrimiento por electrodeposición (suavidad y potencia de lanzamiento) al tiempo que se aumenta la resistencia a la corrosión de una base metálica.

Medios para solucionar los problemas

Los presentes inventores han completado la presente invención al encontrar que el objeto descrito anteriormente puede conseguirse cuando un compuesto orgánico específico está contenido en el agente de tratamiento de superficies de metal.

Con el fin de lograr el objeto descrito anteriormente, la presente invención es un agente de tratamiento de superficies de metal para su uso en el tratamiento previo de un recubrimiento por electrodeposición de una base metálica, incluyendo el agente uno o más elementos metálicos (A) seleccionados del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, uno o más agentes de acoplamiento (B) seleccionados del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano, hidrolizados de los mismos y polímeros de los mismos, y un compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C), en el que el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) contiene un homociclo y un heterociclo en una molécula y tiene una solubilidad en agua a 20 °C de 0,2-30 g/l, y cuando el contenido en masa de los elementos metálicos (A), el contenido en masa de los agentes de acoplamiento (B) y el contenido en masa del compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo están representados por Wa, Wb y Wc, respectivamente, se satisface la relación de la siguiente fórmula (1).

$$1 < (Wb + Wc) / Wa \leqq 20 \qquad (1)$$

El contenido de los elementos metálicos (A) es de 25 a 400 ppm en masa, el contenido del agente de acoplamiento (B) es de 20 a 500 ppm en masa y el contenido del compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) es de 50 a 400 ppm en masa, y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) es uno o más de benzotriazol, mercaptobenzotiazol y benzotiazol.

El agente de acoplamiento (B) es preferiblemente uno o más agentes de acoplamiento seleccionados del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano que contienen grupos amino, agentes de acoplamiento de silano que contienen grupos epoxi, hidrolizados de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupos amino, hidrolizados de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupos epoxi, polímeros de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupos amino y polímeros de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupos epoxi.

El pH del agente de tratamiento de superficies de metal será de 3 a 6.

La base metálica contiene preferiblemente uno o más seleccionados de zinc, hierro y aluminio.

Además, la presente invención es un método de tratamiento de superficies que realiza un tratamiento de superficie de la base metálica que contiene al menos uno cualquiera de zinc, hierro y aluminio, antes del recubrimiento por electrodeposición, e incluye una etapa de tratamiento de superficie para el tratamiento de superficie de la base metálica usando el agente de tratamiento de superficies de metal, y una etapa de lavado con agua para lavar con agua la base metálica tratada en la superficie.

Todavía adicionalmente, la presente invención proporciona una base metálica sobre la cual se forma una película de tratamiento de superficies de metal, que se obtiene mediante el método de tratamiento de superficies de metal.

Efectos de la invención

Según la presente invención, el agente de tratamiento de superficies de metal y el método de tratamiento de superficies de metal que, al tiempo que aumentan la resistencia a la corrosión de la base metálica, pueden conferir una excelente capacidad de recubrimiento por electrodeposición (suavidad y potencia de lanzamiento).

Breve descripción de los dibujos

[Figura 1] La figura 1 es una vista en perspectiva que muestra un ejemplo de una caja que se usa cuando se evalúa la potencia de lanzamiento.

[Figura 2] La figura 2 es un dibujo que muestra esquemáticamente la evaluación de la potencia de lanzamiento.

Modo preferido para llevar a cabo la invención

A continuación en el presente documento, se describirán realizaciones de la presente invención. La presente invención es un agente de tratamiento de superficies de metal que se usa en un tratamiento previo de un recubrimiento por electrodeposición de una base metálica, incluyendo el agente uno o más elementos metálicos (A) seleccionados del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, uno o más agentes de acoplamiento (B) seleccionados del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano, hidrolizados de los mismos y polímeros de los mismos, y un compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C), en el que el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) contiene un homociclo y un heterociclo en una molécula, tiene una solubilidad en agua a 20 °C de 0,2 a 30 g/l y es uno cualquiera de benzotriazol, mercaptobenzotiazol y benzotiazol, y cuando el contenido de los elementos metálicos (A) en masa, el contenido de los agentes de acoplamiento (B) en masa y el contenido del compuesto (C) que contiene un grupo reactivo electrófilo en masa están representados por Wa, Wb y Wc, respectivamente, se satisface la siguiente relación (1).

$$1 < (Wb + Wc) / Wa \leq 20 \qquad (1)$$

Base metálica

El agente de tratamiento de superficies de metal de la presente invención es un agente de tratamiento de superficies de metal para tratar una superficie de la base metálica. Como base metálica cuya superficie se trata con el agente de tratamiento de superficies de metal de la presente invención, se prefiere una base metálica que contiene uno o más seleccionados de zinc, hierro y aluminio. La base metálica que contiene uno o más seleccionados de zinc, hierro y aluminio puede proporcionarse preferiblemente al recubrimiento por electrodeposición catiónica tras el tratamiento de la superficie de metal.

Como base metálica que contiene uno o más seleccionados de zinc, hierro y aluminio, pueden usare bases de sistema de zinc hechas de zinc y/o aleaciones del mismo, bases de sistema de hierro hechas de hierro y/o aleaciones del mismo y bases de sistema de aluminio hechas de aluminio y/o aleaciones del mismo.

Como base metálica que contiene uno o más seleccionados de zinc, hierro y aluminio, pueden usarse más específicamente, por ejemplo, chapas de acero electrochapadas con sistema de zinc tales como chapas de acero chapadas en Zn, chapas de acero chapadas en Zn-Ni, chapas de acero chapadas en Zn-Fe, chapas de acero chapadas en Zn-Cr, chapas de acero chapadas en Zn-Al, chapas de acero chapadas en Zn-Ti, chapas de acero chapadas en Zn-Mg y chapas de acero chapadas en Zn-Mn, chapas de acero chapadas en Zn o aleación de sistema de Zn tales como chapas de acero sometidas a inmersión en caliente y chapas de acero chapadas por deposición a vacío, bases de sistema de hierro tales como chapas de acero laminadas en frío y chapas de acero laminadas en caliente, y bases de sistema de aluminio tales como aleación de aluminio de base JIS 5000 y aleación de aluminio de base JIS 6000.

Uno o más elementos metálicos seleccionados del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio (A)

El agente de tratamiento de superficies de metal de la invención contiene uno o más elementos metálicos (A) seleccionados del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio. El elemento metálico (A) es un componente de formación de película de superficie, y cuando se forma una película de superficie que contiene uno o más elementos metálicos seleccionados del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio sobre la base metálica, la resistencia a la corrosión y la resistencia al desgaste de la base se mejoran y además puede aumentarse la adhesividad con la película de recubrimiento.

La fuente de suministro del circonio no está particularmente limitada sino que pueden usarse fluorocirconato de metal alcalino tal como K_2ZrF_6, fluorocirconato tal como $(NH_4)_2ZrF_6$, ácido de fluorocirconato tal como H_2ZrF_6, fluoruro de circonio, óxido de circonio y nitrato de circonio.

La fuente de suministro del titanio no está particularmente limitada sino que pueden usarse fluorotitanato de metal alcalino, fluorotitanato tal como $(NH_4)_2TiF_6$, ácido de fluorotitanato tal como H_2TiF_6, fluoruro de titanio y dióxido de

titanio.

La fuente de suministro del hafnio no está particularmente limitada sino que, por ejemplo, pueden usarse ácido de fluorohafnato tal como H_2HfF_6 y fluoruro de hafnio.

Las fuentes de suministro de los elementos metálicos (A) pueden contener flúor o pueden estar libres de flúor. Como fuentes de suministro del elemento metálico (A), es preferible fluoruro de circonio o nitrato de circonio debido a su alta capacidad de formación de película.

El contenido de los elementos metálicos (A) en el agente de tratamiento de superficies de metal de la invención será de desde 25 hasta 400 ppm en masa y preferiblemente de desde 50 hasta 200 ppm en masa. Cuando el contenido de los elementos metálicos (A) en el agente de tratamiento de superficies de metal es menor de 25 ppm en masa, hay una tendencia a que no pueda obtenerse una resistencia a la corrosión suficiente debido a la precipitación insuficiente de una película de los elementos metálicos (A). Cuando el contenido de los elementos metálicos (A) en el agente de tratamiento de superficies de metal excede de 400 ppm en masa, hay una tendencia a que pueda no obtenerse una potencia de lanzamiento suficiente.

A propósito, la concentración del elemento metálico en la presente memoria descriptiva expresa una concentración equivalente de elemento metálico prestando atención solo al elemento metálico en el complejo u óxido cuando se forma el complejo o el óxido. Por ejemplo, la concentración equivalente de elemento metálico de circonio de 100 ppm en masa de un ión complejo ZrF_6^{2-} (peso molecular: 205) se calcula que es de 44 ppm en masa a partir del cálculo de 100 × (91/205).

Además, se prefiere que el agente de tratamiento de superficies de metal de la invención no contenga estaño. Cuando el agente de tratamiento de superficies de metal no contiene estaño, puede conferirse una resistencia a la corrosión excelente a la base metálica.

A propósito, el agente de tratamiento de superficies de metal “no contiene estaño” no significa que el agente de tratamiento de superficies de metal que contiene ligeramente estaño como impureza del componente se elimine de la invención. Específicamente, el agente de tratamiento de superficies de metal que “no contiene estaño” es un agente de tratamiento de superficies de metal en el que el contenido del elemento estaño es menor de 1 ppm en masa.

Uno o más agentes de acoplamiento (B) seleccionados del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano, hidrolizados de los mismos y polímeros de los mismos.

El agente de tratamiento de superficies de metal de la invención contiene uno o más agentes de acoplamiento (B) seleccionados del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano, hidrolizados de los mismos y polímeros de los mismos. El agente de acoplamiento de silano es un compuesto que tiene un enlace siloxano. Para el componente (B), pueden usarse preferiblemente uno o más agentes de acoplamiento seleccionados del grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo amino que tienen al menos un grupo amino en la molécula, agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo epoxi que contienen al menos un grupo epoxi en la molécula, hidrolizados de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo amino, hidrolizados de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo epoxi, polímeros de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo amino y polímeros de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo epoxi, porque se mejora la adhesividad entre la base metálica y una película y entre la película y la película de recubrimiento y se mejora la resistencia a la corrosión de la base metálica sobre la que se forma la película de recubrimiento.

Se deduce que se produce un efecto similar de manera que un grupo que genera silanol mediante hidrólisis se hidroliza y se absorbe un enlace de hidrógeno sobre una superficie de la base metálica, y el grupo amino o el grupo epoxi se condensa con una película de superficie tal como circonio. Es decir, se considera que cuando el agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino, el agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi, el hidrolizado del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino, el hidrolizado del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi, el polímero del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino o el polímero del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi funciona sobre tanto la base metálica como la película de recubrimiento, se genera una acción que mejora la adhesividad mutua.

El agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino no está particularmente limitado y pueden usarse los agentes de acoplamiento de silano conocidos tales como *N*-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, *N*-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, *N*-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrietoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltrietoxisilano, 3-trietoxisilil-*N*-(1,3-dimetilbutiliden)propilamina y *N*-fenil-3-aminopropiltrimetoxisilano, *N,N*-bis[3-(trimetoxisilil)propil]etilendiamina. También pueden usarse agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo amino disponibles comercialmente tales como KBM-602, KBM-603, KBE-603, KBM-903, KBE-9103, KBM-573 (todos fabricados por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) y XS1003 (fabricado por Chisso Corporation).

Los hidrolizados de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo amino pueden producirse según métodos convencionales, por ejemplo, un método en el que el agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino se disuelve en agua sometida a intercambio iónico y se añade un ácido arbitrario para ajustar la acidez. Como hidrolizado del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino, también pueden usarse productos disponibles comercialmente tales como KBP-90 (fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.: componente eficaz 32 %).

El polímero del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino no está particularmente limitado y pueden usarse productos disponibles comercialmente tales como Sila-Ace S-330 (γ-aminopropiltrietoxisilano; fabricado por Chisso Corporation), Sila-Ace S-320 (*N*-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano; fabricado por Chisso Corporation).

Además, el agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi no está particularmente limitado y, por ejemplo, pueden usarse 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrietoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropildietiletoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrietoxisilano y 5,6-epoxihexiltrietoxisilano. También pueden usarse “KBM-403”, “KBE-403”, “KBE-402” y “KBM-303” disponibles comercialmente (todos fabricados por Shin-Etsu Chemical Co. Ltd.).

Los hidrolizados de los agentes de acoplamiento de silano que contienen grupo epoxi pueden producirse según un método convencional, por ejemplo, un método en el que el agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi se disuelve en agua sometida a intercambio iónico y se añade un ácido arbitrario para ajustar la acidez. Además el polímero del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi no está particularmente limitado.

El contenido del agente de acoplamiento (B) en el agente de tratamiento de superficies de metal de la invención será de 20 a 500 ppm en masa y preferiblemente será de 100 a 400 ppm en masa. Cuando el contenido del (B) componente en el agente de tratamiento de superficies de metal es menor de 20 ppm en masa, hay una tendencia a que pueda no obtenerse suficiente adhesividad de la película de recubrimiento y resistencia a la corrosión. Cuando el contenido del componente (B) en el agente de tratamiento de superficies de metal excede de 500 ppm en masa, hay una tendencia a que pueda no obtenerse suficiente efecto en tanto la resistencia a la corrosión como la capacidad de recubrimiento por electrodeposición. El contenido del agente de acoplamiento (B) significa la masa como contenido sólido del agente de acoplamiento (B) en relación con la masa del agente de tratamiento de superficies de metal en su totalidad.

Compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C)

El agente de tratamiento de superficies de metal de la invención incluye un compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) que es uno cualquiera de benzotriazol, mercaptobenzotiazol y benzotiazol.

El compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) contiene un homociclo y un heterociclo en una molécula, tiene una solubilidad en agua a 20 °C de 0,2 a 30 g/l y es uno o más de benzotriazol, mercaptobenzotiazol y benzotiazol. Cuando la solubilidad en agua del compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) es menor de 0,2 g/l, la solubilidad en el agente de tratamiento de superficies de metal puede no mantenerse suficientemente y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) precipita con el tiempo. Además, cuando la solubilidad en agua del compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) excede de 30 g/l, la afinidad por el agua de la película formada después del tratamiento de la superficie de metal aumenta, y la capacidad de recubrimiento por electrodeposición (suavidad y potencia de lanzamiento) se degrada. La base metálica con su superficie tratada con el agente de tratamiento de superficies de metal que contiene el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) tiene una excelente capacidad de recubrimiento por electrodeposición (suavidad y potencia de lanzamiento). Es preferible que el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) tenga la solubilidad en agua a 20 °C de 0,5 a 28 g/l.

El compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) es uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en benzotiazol (solubilidad en agua a 20 °C: 0,2 g/l), mercaptobenzotiazol (solubilidad en agua a 20 °C: 0,9 g/l) y benzotriazol (solubilidad en agua a 20 °C: 25 g/l)

Estos compuestos que contienen grupo reactivo electrófilo (C) pueden usarse individualmente o en una mezcla de una pluralidad de tipos.

El motivo por el que la base metálica con su superficie tratada con el agente de tratamiento de superficies de metal que contiene el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) presenta una excelente capacidad de recubrimiento por electrodeposición (suavidad y potencia de lanzamiento) se considera que es que cuando el heterociclo que tiene la reactividad electrófila se coordina con una superficie de la base metálica y un homociclo que tiene una alta propiedad hidrófoba se dispone sobre una superficie de una película sobre la que se aplica el recubrimiento por electrodeposición de la superficie metálica, se elimina eficazmente el agua de la superficie de la

base metálica durante el recubrimiento por electrodeposición.

El contenido del compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) en el agente de tratamiento de superficies de metal de la invención será de 50 a 400 ppm en masa y preferiblemente será de 100 a 300 ppm en masa. Cuando el contenido del componente (C) en el agente de tratamiento de superficies de metal es menor de 50 ppm en masa, hay una tendencia a que se degrade la suavidad cuando se aplica el recubrimiento por electrodeposición sobre la base metálica cuya superficie se trata con el agente de tratamiento de superficies de metal. Cuando el contenido del componente (C) en el agente de tratamiento de superficies de metal excede de 400 ppm en masa, hay una tendencia a que la resistencia a la corrosión se degrade.

El agente de tratamiento de superficies de metal de la invención satisface una relación de la siguiente fórmula (1) cuando el contenido de los elementos metálicos (A) en masa, el contenido del agente de acoplamiento (B) en masa y el contenido del compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) en masa están representados por Wa, Wb y Wc, respectivamente.

$$1 < (Wb + Wc) / Wa \leq 20 \qquad (1)$$

La fórmula (1) descrita anteriormente define un valor numérico obtenido dividiendo el contenido total en masa del agente de acoplamiento (B) y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) entre el contenido de los elementos metálicos (A) en masa y se regula para que sea mayor de 1 y 20 o menos. La base metálica que se trata con el agente de tratamiento de superficies de metal que tiene el valor numérico de 1 o menos puede no obtener una suficiente capacidad de recubrimiento por electrodeposición (suavidad y potencia de lanzamiento), y la superficie de la base metálica que se trata con el agente de tratamiento de superficies de metal que tiene el valor numérico de más de 20 tiene una baja resistencia a la corrosión. El valor numérico obtenido dividiendo el contenido total en masa del agente de acoplamiento (B) y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) entre el contenido de los elementos metálicos (A) en masa es preferible que sea mayor de 2 y 16 o menos. El valor numérico obtenido dividiendo el contenido total en masa del agente de acoplamiento (B) y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) entre el contenido de los elementos metálicos (A) en masa es más preferible que sea mayor de 4 y 12 o menos.

El pH del agente de tratamiento de superficies de metal de la invención está en el intervalo de desde 3 hasta 6. Cuando el pH del agente de tratamiento de superficies de metal es menor de 3, los elementos metálicos (A) descritos anteriormente están presentes en un estado estable en el agente de tratamiento de superficies de metal. Por tanto, hay una tendencia a que estos elementos metálicos sean difíciles de precipitar y que pueda no formarse una película suficiente. Por el contrario, cuando el pH del agente de tratamiento de superficies de metal excede de 6, no se realiza el ataque químico de la superficie de metal, y hay también una tendencia a que pueda no formarse una película suficiente. El pH del agente de tratamiento de superficies de metal es preferible que esté en el intervalo de desde 3,5 hasta 5. Pueden usarse compuestos ácidos tales como ácido nítrico y ácido sulfúrico y compuestos básicos tales como hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y amoniaco para ajustar el pH del agente de tratamiento de superficies de metal.

El agente de tratamiento de superficies de metal de la invención puede contener además al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en magnesio, zinc, calcio, aluminio, galio, indio y cobre como agente que confiere adhesividad y resistencia a la corrosión. Cuando está contenido el agente que confiere adhesividad y resistencia a la corrosión descrito anteriormente, puede obtenerse una película de conversión química que tiene una adhesividad y resistencia a la corrosión más excelentes.

Cuando el agente de tratamiento de superficies de metal de la invención contiene al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en magnesio, zinc, calcio, aluminio, galio, indio y cobre, que se describieron anteriormente, el contenido del elemento metálico es preferible que esté en el intervalo de desde 1 hasta 2000 ppm en masa y más preferible que esté en el intervalo de desde 25 hasta 1000 ppm en masa. Cuando el contenido de estos elementos metálicos es menor de 1 ppm en masa, puede no obtenerse un efecto suficiente de la adhesividad y resistencia a la corrosión. Cuando el contenido de estos elementos metálicos excede de 2000 ppm en masa, la adhesividad tras el recubrimiento puede disminuir.

El agente de tratamiento de superficies de metal de la invención puede contener, aparte de los componentes descritos anteriormente, un componente arbitrario, según se requiera.

Método de tratamiento de superficies de metal

Un método de tratamiento de superficies de metal de la invención es un método de tratamiento de superficies en el que una base metálica que contiene uno o más seleccionados de zinc, hierro y aluminio se trata en la superficie antes del recubrimiento por electrodeposición, e incluye una etapa de tratamiento de superficie en la que la base metálica se trata en la superficie con el agente de tratamiento de superficies de metal, y una etapa de lavado con agua en el que la base metálica sobre la que se aplicó el tratamiento de superficie se lava con agua.

Antes de aplicar la etapa de tratamiento de superficie en el método de tratamiento de superficies de metal de la invención, es preferible aplicar una etapa de desengrasado a una superficie de la base metálica y una etapa de lavado con agua después del desengrasado. La etapa de desengrasado se realiza para eliminar el aceite y la suciedad adherida a la superficie de la base y se realiza un tratamiento de inmersión con un agente desengrasante tal como un líquido desengrasante libre de fósforo y libre de nitrógeno durante aproximadamente varios minutos, habitualmente de 30 °C a 55 °C. Según se desee, antes de la etapa de desengrasado, puede realizarse una etapa de desengrasado preliminar.

La etapa de lavado con agua después de la etapa de desengrasado se lleva a cabo realizando una etapa de pulverización de una gran cantidad de agua de lavado una o más veces para lavar un agente desengrasante después de la etapa de desengrasado con agua.

La condición de la etapa de tratamiento de superficies en el método de tratamiento de superficies de metal de la invención no está particularmente limitada, y puede realizarse poniendo en contacto el agente de tratamiento de superficies de metal y la superficie de la base metálica en condiciones normales de tratamiento. La temperatura de tratamiento en la etapa de tratamiento de superficies está preferiblemente en el intervalo de desde 20 °C hasta 70 °C y es más preferible que esté en el intervalo de desde 30 °C hasta 50 °C. El tiempo de tratamiento de superficies en la etapa de tratamiento de superficies es preferible que esté en el intervalo de desde 5 hasta 1200 segundos y más preferible que esté en el intervalo de desde 30 hasta 120 segundos. El método por el cual el agente de tratamiento de superficies de metal y la superficie de la base metálica se ponen en contacto no está particularmente limitado y, por ejemplo, puede usarse un método de inmersión, un método de pulverización, un método de recubrimiento con rodillos y un enfoque de mecanismo de flujo.

A propósito, el agente de tratamiento de superficies de metal que se usa en la etapa de tratamiento de superficies en el método de tratamiento de superficies de metal de la invención es un agente de tratamiento de superficies de metal reactivo para un pH de desde 3 hasta 6. Al utilizar el agente de tratamiento de superficies de metal reactivo, cuando la superficie de la base metálica se trata en la superficie, se produce un cambio de pH (aumento) debido a una reacción de ataque químico en las proximidades de la superficie, precipita un componente (el componente (A) descrito anteriormente) que es una película de tratamiento de superficies y se forma una película de tratamiento de superficies de metal. Cuando el pH del agente de tratamiento de superficies de metal es menor de 3, los elementos metálicos (A) están presentes de manera estable en el agente de tratamiento de superficies de metal. Por tanto, estos elementos metálicos son difíciles de precipitar y hay una tendencia a que una película de este tipo no se forme suficientemente. Por el contrario, cuando el pH del agente de tratamiento de superficies de metal excede de 6, el ataque químico de la superficie del metal no se realiza, y también hay la tendencia a que tal película no se forme suficientemente.

Además, la etapa de lavado con agua en el método de tratamiento de superficies de metal de la invención se realiza llevando a cabo la etapa de lavado con agua una o más veces, de manera que al eliminar por enjuagado los componentes del agente de tratamiento de superficies de metal, que no precipitan sobre la superficie de la base metálica, puede no aplicarse un efecto adverso sobre la adhesividad y la resistencia a la corrosión después de los siguientes diversos recubrimientos. En este caso, el último lavado con agua es preferible que se realice con agua pura. En la etapa de lavado con agua después del tratamiento de superficies de metal, puede usarse uno cualquiera de lavado con agua por pulverización y lavado con agua por inmersión, o puede usarse una combinación de estos lavados para lavar con agua.

Después del lavado con agua tras el tratamiento de la superficie de metal, según un método bien conocido, se aplica secado según se requiera y, después de eso, pueden aplicarse varios recubrimientos.

La base metálica sobre la que se formó una película de tratamiento de superficies de metal de la invención se obtiene según el método de tratamiento de superficies de metal descrito anteriormente.

Sobre la superficie de la base metálica, se forma una película de superficie de metal que contiene los elementos metálicos (A), el agente de acoplamiento (B) y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C).

El contenido de los elementos metálicos (A) en la película de superficie de metal es preferible que sea de 20 a 100mg/m^2 y más preferible que sea de 30 a 70mg/m^2. Cuando el contenido del componente (A) en la película de superficie de metal es menor de 20mg/m^2, existe una tendencia a que no se obtenga suficiente resistencia a la corrosión. Cuando el contenido del componente (A) en la película de superficie de metal excede de 100mg/m^2, hay una tendencia a que la suavidad y el poder de lanzamiento puedan degradarse.

El contenido de un elemento de silicio (Si) en la película de superficie metálica es preferible que esté en el intervalo de desde 1 hasta 10mg/m^2 y más preferible que esté en el intervalo de desde 2 hasta 5mg/m^2. Cuando el contenido del elemento de silicio (Si) en la película de superficie de metal es menor de 1mg/m^2 o excede de 10mg/m^2, existe una tendencia a que no se obtenga una suficiente resistencia a la corrosión la capacidad de recubrimiento por electrodeposición. El elemento de silicio (Si) en la película de superficie de metal se deriva del agente de

acoplamiento (B).

El contenido de elemento de carbono en la película de superficie de metal es preferible que sea de desde 2 hasta 12mg/m^2 y más preferible que sea de desde 4 hasta 7mg/m^2. Cuando el contenido del elemento de carbono en la película de superficie de metal es menor de 2mg/m^2, hay una tendencia a que la capacidad de recubrimiento por electrodeposición pueda degradarse, y cuando excede de 12mg/m^2, hay una tendencia a que la resistencia a la corrosión pueda degradarse. El elemento de carbono en la película de superficie de metal se deriva principalmente del agente de acoplamiento (B) y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C).

La razón del contenido de silicio (Si) en relación con el contenido de los elementos metálicos (A) (el contenido de silicio (Si)/el contenido de uno o más elementos metálicos (A) seleccionados del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio) en la película de superficie de metal es preferible que sea de desde el 2 hasta el 12 % y más preferible que sea de desde el 5 hasta el 10 %. Cuando la razón del contenido de silicio (Si) en relación con el contenido de los elementos metálicos (A) en la película de superficie de metal es menor del 2 %, existe una tendencia a que la resistencia a la corrosión pueda degradarse debido a que la adhesividad entre la superficie de la base metálica y la película de superficie de metal se degrada y, cuando excede el 12 %, existe una tendencia a que la resistencia a la corrosión también se degrade debido a que la cantidad del componente (A) en la película de superficie de metal disminuye relativamente. Estos contenidos están basados en masa.

Recubrimiento por electrodeposición

El recubrimiento por electrodeposición que puede aplicarse sobre la base metálica sobre la que se forma la película de tratamiento de superficies de metal de la invención no está particularmente limitado, pero es preferible que se realice un recubrimiento por electrodeposición catiónica.

El recubrimiento por electrodeposición catiónica descrito anteriormente se realiza de tal manera que la base metálica sobre la que se realizaron el tratamiento de superficie y el lavado con agua se sumerge en una pintura de electrodeposición catiónica y, con esto como cátodo, se aplica un voltaje de 50 a 450 V durante un tiempo predeterminado. El tiempo de aplicación del voltaje es generalmente de 2 a 4 minutos, aunque es diferente dependiendo de la condición de electrodeposición.

Como pintura de electrodeposición catiónica, pueden usarse las generalmente conocidas. Específicamente, se obtiene generalmente una pintura de tal manera que un aglutinante que se cationiza uniendo amina o sulfuro a un grupo epoxi que tiene una resina epoxi o una resina acrílica y añadiendo un ácido neutralizante como ácido acético, isocianato de bloque como agente de curado y una pasta dispersada de pigmento en la que se dispersa un pigmento de prevención del óxido en una resina se añaden para formar una pintura.

Después del final de la etapa de recubrimiento por electrodeposición catiónica, tal como está, o después de lavarse con agua, se aplica la cocción a una temperatura predeterminada para obtener una película de recubrimiento curada. La condición de la cocción, aunque diferente según el tipo de la pintura de electrodeposición catiónica que se usó, es preferible que sea de 140 °C a 220 °C. El tiempo de cocción puede fijarse a de 10 a 30 minutos.

Ejemplos

Según los siguientes ejemplos, la invención se describirá en más detalle. Sin embargo, la invención no se limita a estos. A menos que se indique otra cosa, “partes” y “%” en los ejemplos están basados en masa.

Preparación del agente de tratamiento de superficies de metal

Según un método de preparación bien conocido, se combinaron los respectivos componentes y se mezclaron de manera que el contenido de circonio y titanio del agente de tratamiento de superficies de metal, el agente de acoplamiento de silano, el compuesto orgánico (benzotriazol, mercaptobenzotiazol, benzotiazol, triazol, tiazol, carbazol), otro compuesto y otro ión metálico pueden ser tal como se muestra en la tabla 1, tabla 2 y tabla 3, y se diluyeron adicionalmente con agua, y se prepararon los agentes de tratamiento de superficies de metal de los ejemplos 1-16, 18, 21, 23-36, 38-39, 41 y 43-52, ejemplos de referencia 17, 19-20, 22, 37, 40 y 42 y ejemplos comparativos 1 a 16 (la unidad de los valores numéricos en las tablas es ppm en masa). Como fuente de suministro de circonio, se usó fluoruro de circonio o nitrato de circonio (los agentes de tratamiento de superficies de metal de los ejemplos comparativos 3 y 11 no contienen circonio). Como fuente de suministro de titanio, se usó ácido hexafluorotitánico. Como agente de acoplamiento de silano, se usaron un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino (KBM-603: *N*-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano: concentración eficaz 100 %: fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) o un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi (KBM-403: 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano: concentración eficaz 100 %: fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) (los agentes de tratamiento de superficies de metal de los ejemplos comparativos 1 y 9 no contienen el agente de acoplamiento de silano). Además, en los ejemplos 11 y 12, se añadió nitrato de zinc como fuente de ión de zinc, en el ejemplo 13, se añadió nitrato de aluminio como fuente de ión de aluminio, en el ejemplo 14, se añadió nitrato de calcio como fuente de ión de calcio, y en los ejemplos comparativos 7 y 15, se añadió nitrato de magnesio como fuente de

magnesio. En cada uno de los agentes de tratamiento de superficies de metal, se ajustó el pH para que fuera de 4,0 usando ácido nítrico o hidróxido de sodio. A propósito, "(Wb + Wc)/Wa" en la tabla 1, tabla 2 y tabla 3 es un valor numérico obtenido dividiendo el contenido total en masa del agente de acoplamiento (B) y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) entre el contenido en masa de los elementos metálicos (A) en el agente de tratamiento de superficies de metal.

Tratamiento de superficie

Como base metálica, en los ejemplos 1-16, 18, 21 y 23-24, ejemplos de referencia 17, 19-20 y 22 y ejemplos comparativos 1 a 8, se preparó una chapa de acero laminada en frío disponible comercialmente (SPC, fabricada por Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm × 150 mm × 0,8 mm), en los ejemplos 25-36, 38-39 y 41, ejemplos de referencia 37, 40 y 42 y ejemplos comparativos 9 a 16, se preparó una chapa de acero galvanizada por inmersión en caliente aleada (GA, fabricada por Nippon Steel y Sumitomo Metal Corporation, 70 mm × 150 mm × 0,8 mm), y en los ejemplos 43 a 52, se preparó una chapa de acero y aluminio (A6022, 70 mm × 150 mm × 0,8 mm). Se sometieron estas chapas de acero a un tratamiento desengrasante a 40 °C durante dos minutos usando "Surfcleaner EC 92" (fabricado por Nippon Paint Co., Ltd.) como agente desengrasante alcalino. Se lavaron estos mediante inmersión en un baño de lavado con agua, seguido por lavado pulverizando agua corriente durante aproximadamente 30 segundos.

Las bases metálicas desengrasadas se sometieron al tratamiento de superficie mediante inmersión en los líquidos de tratamiento de superficies de metal preparados en los ejemplos y ejemplos comparativos a 40 °C durante 90 segundos. Tras el final del tratamiento de superficie, se aplicó lavado con agua, seguido por secado a 40 °C durante más de 5 minutos, y se obtuvo una base metálica tratada en la superficie. A menos que se indique otra cosa, en las siguientes evaluaciones, se usaron estas bases metálicas tratadas en la superficie como chapa de prueba.

Medición del contenido en elementos en la película de superficie de metal

El contenido (mg/m^2) de cada elemento (circonio (Zr), titanio (Ti), silicio (Si), carbono (C)) contenido en la película de superficie de metal se midió con un espectrómetro de fluorescencia de rayos X "XRF1700" (fabricado por Shimadzu Corporation). Los resultados de medición se muestran en la tabla 1, tabla 2 y tabla 3.

Evaluación de la estabilidad del baño

Los líquidos de tratamiento de superficies de metal preparados según los ejemplos y ejemplos comparativos se dejaron en reposo a 40 °C y, después del paso de 10 días, se evaluaron visualmente según los siguientes criterios de evaluación. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1, tabla 2 y tabla 3.

P: sin precipitación

F: precipitación

Evaluación de la potencia de lanzamiento (propiedad de Th-P)

Se evaluó la potencia de lanzamiento según un "método de caja de cuatro chapas" descrito en el documento JP2000-038525 A. Es decir, tal como se muestra en la figura 1, las chapas de prueba 1 a 4 se dispusieron, en un estado erecto, en paralelo con una separación de 20 mm, las partes inferiores de ambas superficies laterales y la superficie inferior se sellaron con un aislante tal como una cinta adhesiva de tela, y se preparó una caja 10. A propósito, en los materiales de metal 1, 2 y 3, excluyendo el material de metal 4, en una parte inferior, se dispuso un orificio pasante 5 con un diámetro de 8 mm.

Se sumergió la caja 10 en un recipiente de recubrimiento por electrodeposición 20 que se llenó con una pintura de electrodeposición catiónica "Power Knicks 310" (fabricada por Nippon Paint Co., Ltd.). En este caso, solo desde cada orificio pasante 5, la pintura de electrodeposición catiónica penetra en el interior de la caja 10.

Mientras se agitaba la pintura de electrodeposición catiónica con un agitador magnético, se conectaron eléctricamente respectivas chapas de prueba 1 a 4, y se dispuso un contraelectrodo 21 de manera que la distancia desde la chapa de prueba 1 era de 150 mm. Con cada una de las chapas prueba 1 a 4 de como cátodo, y con el contraelectrodo 21 como ánodo, se aplicó un voltaje y se realizó el recubrimiento por electrodeposición catiónica. El recubrimiento se realizó de tal manera que el voltaje se elevó hasta un voltaje objetivo (180 V) a lo largo de 30 segundos desde el inicio de la aplicación y, después de eso, se mantuvo el voltaje durante 150 segundos. La temperatura del baño en este momento se controló a 30 °C.

Cada una de las chapas de prueba recubiertas 1 a 4, tras lavarlas con agua, se calentaron a 170 °C durante 25 minutos, se enfriaron al aire, se midieron el grosor de película de la película de recubrimiento formada sobre la superficie A de la chapa de prueba 1 más cercana al contraelectrodo 21 y el grosor de la película de recubrimiento formada sobre la superficie G de chapa de prueba 4 más alejada del contraelectrodo 21, y se evaluó la potencia de

lanzamiento obteniendo una razón del grosor de la película (superficie G)/grosor de la película (superficie A). Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1, tabla 2 y tabla 3. Puede evaluarse que cuanto mayor sea el valor, mejor será la potencia de lanzamiento. Un nivel aceptable es del 40 % o más.

Evaluación de la suavidad

Después de que se formara una película de recubrimiento por electrodeposición de 15 μm sobre la chapa de prueba usando una pintura de electrodeposición catiónica “Power Knicks 310” (fabricada por Nippon Paint Co., Ltd.), se midió y evaluó la rugosidad de superficie (Ra) basándose en los siguientes criterios de evaluación. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1, tabla 2 y tabla 3. Cuando la rugosidad de superficie (Ra) es de 0,25 μm o menos, la suavidad satisface el nivel aceptable.

A: Ra ≤0,20 □m

B: 0,20 □m < Ra ≤0,25 □m

C: 0,25 □m < Ra ≤0,30 □m

D: 0,0 □m < Ra

Evaluación del rendimiento de SST (prueba de pulverización con sal)

Después de que se formara una película de recubrimiento por electrodeposición de 20 □m sobre la chapa de prueba usando la pintura de electrodeposición catiónica “Power Knicks 310” (fabricada por Nippon Paint Co., Ltd.), se sellaron el borde y la superficie posterior con una cinta y se formó un rayado de corte transversal que alcanzaba al sustrato metálico. Se sometió esto durante 1000 horas a una pulverización continua de una solución acuosa al 5 % de cloruro de sodio mantenida a 35 °C en un instrumento de prueba de pulverización con sal mantenida a 35 °C y el 95 % de humedad. Luego, después del lavado con agua y el secado al aire, se puso en contacto estrecho con una cinta adhesiva “Erupakku LP-24” (fabricada por Nichiban Co., Ltd.) y la cinta adhesiva se desprendió rápidamente. Se midió la magnitud de la anchura más grande (un lado) de la película de recubrimiento adherida a la cinta adhesiva desprendida. Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 1, tabla 2 y tabla 3. Cuando la anchura más grande de la película de recubrimiento adherida a la cinta adhesiva desprendida es de 4 mm o menos, el rendimiento de SST satisface un nivel aceptable.

[Tabla 1]

			Ejemplo																								Ejemplo comparativo							
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17*	18	19*	20*	21	22*	23	24	1	2	3	4	5	6	7	8
Agente de tratamiento de superficies de metal (ppm en masa)	Fuente de suministro de Zr	Fluoruro de circonio	50	75	150	75	75	75	–	75	25	100	75	75	100	100	75	50	450	20	100	100	75	75	–	–	75	75	–	100	100	150	–	500
		Nitrato de circonio	–	–	–	–	–	–	75	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	911	–
	Fuente de suministro de Ti	Ácido fluorotitánico	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	75	100	–	–	–	–	–	–	–	–
	Agente de acoplamiento de silano	Que contiene grupo amino	400	200	100	200	200	20	200	–	200	300	200	–	300	300	300	300	200	200	10	550	200	200	200	300	–	200	200	100	100	100	88	200
		Que contiene grupo epoxi	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–	–	200	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Benzotriazol (solubilidad 25 g/l)		200	200	400	–	–	100	200	200	100	–	200	200	–	–	200	100	300	200	200	200	40	450	200	–	200	–	200	–	–	–	–	100
	Mercaptobenzotiazol (solubilidad: 0,9 g/l)		–	–	–	200	–	100	–	–	–	200	–	–	200	200	–	200	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–	–	–	–	–	–	–
	Benzotiazol (solubilidad: 0,2 g/l)		–	–	–	–	200	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Triazol (solubilidad: > 1000 g/l)		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–	–	–
	Tiazol (solubilidad: 0,2 g/l)		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–	–
	Carbazol (solubilidad: <0,1 g/l)		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–
	Otro	Ácido nítrico	5000	3000	2000	3000	3000	3000	5000	3000	5000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	5000	3000	5000	3000	5000	5000	3000	5000	3000	3000	3000	3000	3000	–	3000
		Ácido láctico	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4500	–
		Ión metálico	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Zn 800	Zn 800	Al 200	Ca 200	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Mg 500	–
	(Wb+Wc)/Wa		12	5.3	3.3	5.3	5.3	2.9	5.3	5.3	16.0	5.0	5.3	5.3	5.0	5.0	6.7	12.0	1.1	20.0	2.1	7.5	3.2	8.7	5.3	5.0	2.7	2.7	∞	1.0	1.0	0.7	0.1	0.6
Cantidad de película de tratamiento de superficies de metal	Zr (mg/m²)		35	41	45	41	44	51	63	66	38	43	60	58	41	43	38	37	58	19	54	24	52	33	–	–	58	57	0	43	46	52	106	72
	Ti (mg/m²)		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	65	45	–	–	–	–	–	–	–	–
	Si (mg/m²)		3.1	2.8	2.6	3.1	3.3	1.8	3.8	2.2	3.5	3.1	2.1	2.1	2.8	2.8	3.6	3.4	2.2	3.1	0.9	3.9	3.3	2.6	3.6	3	0	3.5	1.3	2.6	2.6	2.8	2.1	2.3
	C (mg/m²)		4.1	5.7	6.6	4.1	5.2	5.2	4.4	6.3	4.9	5.5	5.8	5.8	5.3	5.2	5.2	6.7	5.2	5.3	5.3	4.4	1.9	12.6	4.4	5.5	5.7	1.1	2.3	3.3	4.6	0.8	1.3	1.8
	Si/Zr (%)		8.9	6.8	5.8	7.6	7.5	3.5	6.0	3.3	9.2	7.2	3.5	3.6	6.8	6.5	9.5	9.2	3.8	16.3	1.7	16.3	6.3	7.9	–	–	0.0	6.1	–	6.0	5.7	5.4	2.0	3.2
	Si/Ti (%)		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5.5	6.7	–	–	–	–	–	–	–	–
Resultados de evaluación	Estabilidad del baño		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	F	P	P
	Suavidad		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	B	B	A	A	A	B	D	C	D	D	C	C	C
	Propiedad de Th-P (%)		55	56	60	55	56	56	60	59	58	55	62	60	57	58	55	58	44	58	58	52	46	60	55	53	53	32	40	33	31	33	29	33
	Rendimiento de SST (mm)		2	1	1	2	1	3	2	3	3	2	2	2	2	3	2	2	3	4	4	4	2	3	2	2	7	2	8	2	3	2	4	3

*) Ejemplos de referencia no según la invención

[Tabla 2]

			Ejemplo																		Ejemplo comparativo									
			25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37*	38	39	40*	41	42*	9	10	11	12	13	14	15	16
Agente de tratamiento de superficies de metal (ppm en masa)	Fuente de suministro de Zr	Fluoruro de circonio	50	75	150	75	75	75	–	75	25	100	75	50	450	20	100	100	75	75	75	75	–	100	100	150	–	500
		Nitrato de circonio	–	–	–	–	–	–	75	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	911	–
	Agente de acoplamiento de silano	Que contiene grupo amino	400	200	100	200	200	20	200	–	200	300	300	300	200	200	10	550	200	200	–	200	200	100	100	100	88	200
		Que contiene grupo epoxi	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Benzotriazol (solubilidad 25 g/l)		200	200	400	–	–	100	200	200	100	–	200	100	300	200	200	200	40	450	200	–	200	–	–	–	–	100
	Mercaptobenzotiazol (solubilidad: 0,9 g/l)		–	–	–	200	–	100	–	–	–	200	–	200	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Benzotiazol (solubilidad: 0,2 g/l)		–	–	–	–	200	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	Triazol (solubilidad: > 1000 g/l)		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–	–	–
	Tiazol (solubilidad: 0,2 g/l)		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–	–
	Carbazol (solubilidad: <0,1 g/l)		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	200	–	–
	Otro	Ácido nítrico	5000	3000	2000	3000	3000	3000	5000	3000	5000	3000	3000	3000	3000	5000	3000	5000	3000	5000	5000	3000	3000	3000	3000	3000	–	3000
		Ácido láctico	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	4500	–
		Ión metálico	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	Mg 500	–
	(Wb+Wc)/Wa		12	5.3	3.3	5.3	5.3	2.9	5.3	5.3	16.0	5.0	6.7	12.0	1.1	20.0	2.1	7.5	3.2	8.7	2.7	2.7	∞	1.0	1.0	0.7	0.1	0.6
Cantidad de película de tratamiento de superficies de metal	Zr (mg/m²)		28	33	36	33	35	41	50	53	30	34	30	30	46	15	43	19	42	26	46	46	0	34	37	42	85	58
	Si (mg/m²)		2.3	2.1	2.0	2.3	2.5	1.4	2.9	1.7	2.6	2.3	2.7	2.6	1.7	2.3	0.7	2.9	2.5	2.0	0.0	2.5	1.0	2.0	2.0	2.1	1.6	1.7
	C (mg/m²)		2.9	4.0	4.6	2.9	3.6	3.6	3.1	4.4	3.4	3.9	3.6	4.7	3.6	3.7	3.7	3.1	1.3	8.8	4.0	0.6	1.6	2.3	3.2	0.6	0.9	1.3
	Si/Zr (%)		8.3	6.4	5.4	7.1	7.0	3.3	5.7	3.1	8.6	6.8	8.9	8.6	3.6	15.3	1.6	15.2	5.9	7.4	0.0	5.5	–	5.7	5.3	5.0	1.9	3.0
Resultados de evaluación	Estabilidad del baño		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	F	P	P
	Suavidad		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	B	A	A	C	C	C	C	C	C	C
	Propiedad de Th-P (%)		61	62	66	61	62	62	66	65	64	61	61	64	48	64	64	57	51	66	55	35	41	36	34	36	35	39
	Rendimiento de SST (mm)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	3	2	1	1	5	1	5	1	2	1	2	2

*) Ejemplos de referencia no según la invención

[Tabla 3]

			Ejemplo									
			43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
Agente de tratamiento de superficies de metal (ppm en masa)	Fuente de suministro de Zr	Fluoruro de circonio	50	75	150	75	75	75	-	75	25	100
		Nitrato de circonio	-	-	-	-	-	-	75	-	-	-
	Agente de acoplamiento de silano	Que contiene grupo amino	400	200	100	200	200	20	200	-	200	300
		Que contiene grupo epoxi	-	-	-	-	-	-	-	200	-	-
	Benzotriazol (solubilidad: 25 g/l)		200	200	400	-	-	100	200	200	100	-
	Mercaptobenzotiazol (solubilidad: 0,9 g/l)		-	-	-	200	-	100	-	-	-	200
	Benzotiazol (solubilidad: 0,2 g/l)		-	-	-	-	200	-	-	-	100	-
	Triazol (solubilidad:>1000 g/l)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Tiazol (solubilidad: 0,2 g/l)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Carbazol (solubilidad: <0,1 g/l)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Otro	Ácido nítrico	5000	3000	2000	3000	3000	3000	5000	3000	5000	3000
		Ácido láctico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Ión metalico	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(Wb + Wc)/Wa		12	53	3,3	5,3	53	2,9	53	5,3	16,0	5,0
Cantidad de película de tratamiento de superficies de metal	Zr (mg/m^2)		22	21	24	23	22	21	22	23	20	20
	Si (mg/m^2)		1,3	1,4	1,2	1,2	1,1	1,6	1,4	1,3	12	1,5
	C (mg/m^2)		2,9	22	2,4	2,3	22	2,4	25	2,1	2,0	22
	Si/Zr (%)		5,	6,7	5,0	5,2	5,0	7,6	6,4	5,7	6,0	7,5
Resultados de evaluación	Estabilidad del baño		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
	Suavidad		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
	Propiedad de Th-P (%)		60	61	65	60	61	61	65	64	63	60
	Rendimiento de SST (mm)		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tal como se muestra en la tabla 1, tabla 2 y tabla 3, en todos los ejemplos 1-16, 18, 21, 23-36, 38-39, 41 y 43-52 y ejemplos de referencia 17, 19-20, 22, 37, 40 y 42, la estabilidad del baño del agente de tratamiento de superficies de metal era alta, y también la capacidad de recubrimiento por electrodeposición (suavidad y potencia de lanzamiento) era generalmente aceptable.

A partir de los ejemplos 2, 8, 26, 32, 44 y 47 y ejemplos comparativos 1 y 9, se confirmó que la resistencia a la corrosión de la base metálica era escasa cuando el agente de tratamiento de superficies de metal no contenía el agente de acoplamiento de silano. Es decir, se confirmó que cuando el agente de tratamiento de superficies de metal no contiene uno o más agentes de acoplamiento (B) seleccionados del grupo que consiste en los agentes de acoplamiento de silano, hidrolizados de los mismos y los polímeros de los mismos, el efecto de la presente invención no se presenta.

A partir de los ejemplos 2, 7, 26, 31, 44 y 49 y ejemplos comparativos 3 y 11, se confirmó que cuando el agente de tratamiento de superficies de metal no contiene circonio, la suavidad y la resistencia a la corrosión de la base

metálica es escasa. Es decir, se confirmó que cuando el agente de tratamiento de superficies de metal no contiene uno o más elementos metálicos (A) seleccionados del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, el efecto de la invención no se presenta.

A partir de los ejemplos 1-16, 18, 21, 23-36, 38-39, 41 y 43-52, ejemplos de referencia 17, 19-20, 22, 37, 40 y 42 y ejemplos comparativos 2, 4 a 7, 10, 12 a 15, se confirmó que cuando el agente de tratamiento de superficies de metal no contiene el compuesto orgánico específico, la suavidad y la potencia de lanzamiento de la base metálica es escasa. Es decir, se confirmó que cuando el agente de tratamiento de superficies de metal no contiene el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) que contiene un homociclo y un heterociclo en una molécula, se caracteriza porque tiene la solubilidad en agua de 0,2 a 30 g/l a 20 °C y es uno o más de benzotriazol, mercaptobenzotiazol y benzotiazol, el efecto de la invención no se presenta.

A partir de los ejemplos 1-16, 18, 21, 23-36, 38-39, 41 y 43-52, ejemplos de referencia 17, 19-20, 22, 37, 40 y 42 y ejemplos comparativos 3 a 8 y 11 a 16, se confirmó que cuando el valor numérico obtenido dividiendo el contenido total en masa del agente de acoplamiento (B) y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) entre el contenido de los elementos metálicos (A) en masa no es mayor de 1 y 20 o menor de 20, el efecto de la invención no se presenta.

Aplicabilidad industrial

El agente de tratamiento de superficies de metal y el método de tratamiento de superficies de metal de la invención puede aplicarse a la base metálica sobre la que se aplica el recubrimiento por electrodeposición catiónica, por ejemplo, una carrocería y componentes de vehículo.

Explicación de los números de referencia

1, 2, 3, 4 ... Chapa de prueba

5 ... Orificio pasante

10 ... Caja

20 ... Recipiente de recubrimiento por electrodeposición

21 ... Contraelectrodo

REIVINDICACIONES

1. Agente de tratamiento de superficies de metal que se usa en un tratamiento previo de un recubrimiento por electrodeposición de una base metálica que comprende:

uno o más elementos metálicos (A) seleccionados del grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio;

uno o más agentes de acoplamiento (B) seleccionados del grupo que consiste en un agente de acoplamiento de silano, un hidrolizado del mismo y un polímero del mismo; y

un compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C),

en el que el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) contiene un homociclo y un heterociclo en una molécula, y tiene la solubilidad en agua de 0,2 a 30 g/l a 20 °C,

el pH del agente de tratamiento de superficies de metal es de desde 3 hasta 6,

cuando el contenido del elemento metálico (A) en masa está representado por Wa, el contenido del agente de acoplamiento (B) en masa está representado por Wb y el contenido del compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) en masa está representado por Wc, se satisface la relación de la siguiente fórmula (1)

$$1 < (Wb + Wc) / Wa \leqq 20 \qquad (1),$$

el contenido del elemento metálico (A) es de 25 a 400 ppm en masa, el contenido del agente de acoplamiento (B) es de 20 a 500 ppm en masa y el contenido del compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) es de 50 a 400 ppm en masa, y el compuesto que contiene grupo reactivo electrófilo (C) es uno o más de benzotriazol, mercaptobenzotiazol y benzotiazol.

2. Agente de tratamiento de superficies de metal según la reivindicación 1, en el que el agente de acoplamiento (B) es uno o más agentes de acoplamiento seleccionados del grupo que consiste en un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino, un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi, un hidrolizado del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino, un hidrolizado del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi, un polímero del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino y un polímero del agente de acoplamiento de silano que contiene grupo epoxi.

3. Agente de tratamiento de superficies de metal según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la base metálica contiene uno o más seleccionados de zinc, hierro y aluminio.

4. Método de tratamiento de superficies que comprende una etapa de recubrimiento por electrodeposición, y en el que se realiza un tratamiento de superficie de una base metálica que contiene uno o más seleccionados de zinc, hierro y aluminio antes de la etapa de recubrimiento por electrodeposición e incluye:

una etapa de tratamiento de superficie para el tratamiento de superficie de la base metálica usando el agente de tratamiento de superficies de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3,

una etapa de lavado con agua para lavar con agua la base metálica tratada en la superficie.

FIG. 1

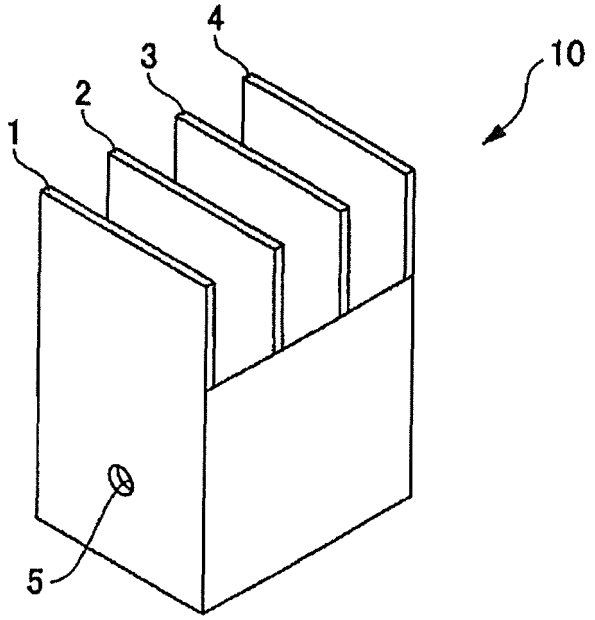
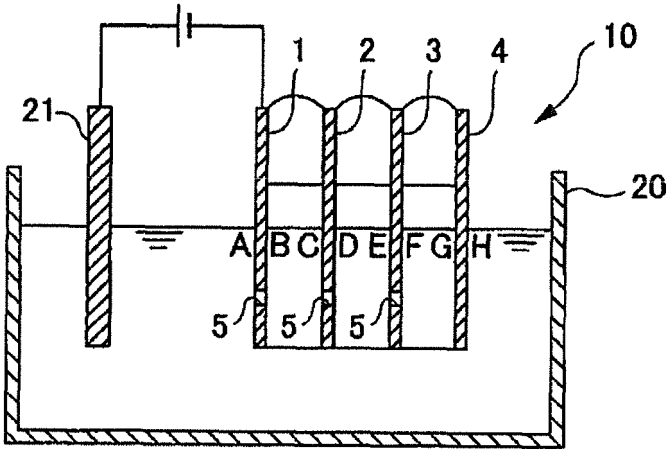
FIG. 2