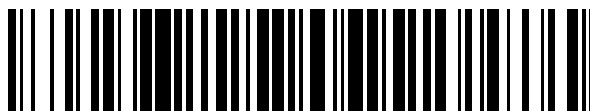


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 748 850**

51 Int. Cl.:

C23C 22/43	(2006.01)	C23C 22/68	(2006.01)
B05D 3/10	(2006.01)		
C23C 2/06	(2006.01)		
C23C 2/28	(2006.01)		
C23C 22/12	(2006.01)		
C23C 22/34	(2006.01)		
C23C 22/36	(2006.01)		
C23C 22/50	(2006.01)		
C23C 22/53	(2006.01)		
C23C 22/56	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.06.2010** **PCT/JP2010/061202**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2011** **WO11002040**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.06.2010** **E 10794208 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 2458031**

54 Título: **Solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química exenta de cromo y flúor, método de tratamiento de superficie metálica, y método de revestimiento de superficie metálica**

30 Prioridad:

02.07.2009 JP 2009157682

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.03.2020

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

KODAMA TAKAHIRO;
NAGASHIMA YASUHIKO y
KOBAYASHI NORIAKI

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 748 850 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

Solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química exenta de cromo y flúor, método de tratamiento de superficie metálica, y método de revestimiento de superficie metálica

Campo técnico

La presente invención se refiere a soluciones de tratamiento de superficies metálicas por conversión química usadas para la mejora de un material de base metálica, en particular la superficie de una estructura preparada a partir de un material de base metálica, en resistencia a la corrosión y adhesión de revestimiento. La presente invención también se refiere a métodos de tratamiento de superficies metálicas y métodos de revestimiento de superficies metálicas.

La solución de tratamiento por conversión química de la presente invención es un producto que reduce el impacto ambiental porque permite la formación de una película de conversión química con una alta resistencia a la corrosión y una buena adhesión del revestimiento en la superficie de una estructura metálica a pesar de no contener sustancias peligrosas, cromo y flúor.

Antecedentes de la técnica

Con el fin de mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión del revestimiento de un material de base metálica, desde hace mucho tiempo se ha realizado el tratamiento de conversión química para formar una película de conversión química en la superficie de un material de base metálica mediante una reacción química entre el material y una solución de tratamiento por conversión química. El tratamiento de conversión química más común que se menciona en primer lugar es el tratamiento de conversión de fosfato basado en una solución acuosa ácida de fosfato. Un tratamiento convencional de conversión de fosfato de un material de acero es como sigue a continuación.

Si una solución de tratamiento de conversión ácida y un material de acero se ponen en contacto entre sí, la superficie de acero se graba (fenómeno de corrosión). El ácido se gasta durante el grabado, de modo que el pH aumenta en la superficie de contacto de sólido-líquido, y el fosfato insoluble se deposita en la superficie del acero. Si el cinc, el manganeso o similares se hacen coexistentes en la solución de tratamiento de conversión, se deposita fosfato de cinc, fosfato de manganeso u otra sal cristalina. Las películas de deposición de fosfatos de ese tipo son adecuadas para una base para el revestimiento, y tienen excelentes efectos de mejora de la adhesión del revestimiento, supresión de la corrosión debajo de la película para aumentar en gran medida la resistencia a la corrosión, y así sucesivamente.

El tratamiento de conversión de fosfato se puso en práctica hace casi cien años, y hasta la fecha se han propuesto una diversidad de mejoras. Sin embargo, durante el tratamiento de conversión de fosfato, el hierro se disuelve como un subproducto debido al grabado de un material de acero. El hierro se convierte en el sistema en fosfato de hierro, que precipita y se descarga periódicamente del sistema. En la actualidad, los precipitados (en forma de lodo) se eliminan como desechos industriales, o se reutilizan como componentes de un material para baldosas y similares. En los últimos años, se requiere una reducción de los propios desechos industriales para una protección más potente del medio ambiente global, y se desea fervientemente cumplir con tal requisito desarrollando una solución de tratamiento por conversión química o un método de conversión química que no genere desechos. Además, es necesario un uso combinado de un complejo de fluoruro y ácido fluorhídrico para un grabado uniforme en el tratamiento de conversión de fosfato, lo que hace que sea indispensable llevar a cabo un tratamiento de efluentes con respecto a los componentes de fluoruro.

Otro tratamiento habitual es el tratamiento de conversión de cromato. El tratamiento de conversión de cromato también tiene una larga historia de su uso práctico, y está encontrando una amplia aplicación incluso hoy en día en el tratamiento de la superficie de un material metálico, como un material de avión, un material de construcción y un material para piezas de automóviles. La solución de tratamiento de conversión que se usará para la conversión de cromato se basa en ácido crómico que comprende cromo hexavalente, y permite que se forme una película de conversión química que contiene parcialmente el cromo hexavalente en la superficie del material metálico. Aunque la película de conversión química formada por el tratamiento de conversión de cromato es excelente en cuanto a resistencia a la corrosión y adherencia del revestimiento, el tratamiento requiere inevitablemente un equipo de tratamiento de efluentes a gran escala porque la solución de tratamiento de conversión contiene cromo hexavalente peligroso y también componentes de flúor peligrosos.

Recientemente, el tratamiento de superficie con una solución de tratamiento por conversión química que contiene un compuesto de circonio (en lo sucesivo en el presente documento también denominada "solución de tratamiento de conversión a base de circonio") está llamando la atención como el tratamiento de conversión química para la superficie del material metálico que se usará en lugar de tratamiento de conversión de fosfato o tratamiento de conversión de cromato, y es adecuado para reducir los impactos ambientales. Como ejemplo, en las bibliografías de patente se proponen los siguientes métodos.

El documento JP 2004-218074 A propone un agente de revestimiento de conversión química formado por al menos

uno seleccionado entre el grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, flúor y una resina soluble en agua.

El documento JP 2008-184690 A propone un agente de revestimiento de conversión química formado por al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, flúor, y al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo amino, un hidrolizado del mismo y un polímero del mismo.

El documento JP 2008-184620 A propone un agente de revestimiento de conversión química formado por al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en circonio, titanio y hafnio, flúor, y un agente para impartir adhesividad y resistencia a la corrosión.

Cada una de las soluciones de tratamiento de conversión a base de circonio como las mencionadas anteriormente no contiene cromo, es decir, tiene menos impacto en el medio ambiente y es capaz de mejorar la superficie del material metálico en cuanto a resistencia a la corrosión y adherencia del revestimiento. Sin embargo, las soluciones de tratamiento de conversión química de las Bibliografías de Patente 1 a 3 contienen flúor, una sustancia tóxica designada, como componente esencial. Como tendencia reciente, se ponen en vigencia ordenanzas que regulan el contenido de flúor del agua residual definiendo sus valores permisibles mucho más pequeños. Dado que el cumplimiento de tales ordenanzas es casi imposible desde el punto de vista no solo de tecnología sino también de inversión de capital, una cuestión de importancia y urgencia es obtener una solución de tratamiento por conversión química que no contenga flúor.

Teniendo en cuenta los problemas mencionados anteriormente, las tecnologías propuestas por las Bibliografías de Patente 1 a 3 aún están lejos de ser satisfactorias en términos de reducción del impacto ambiental.

El documento JP 2001-247977 A propone una composición exenta de cromo para el tratamiento de superficies metálicas, con lo cual la película de conversión química formada con la composición propuesta sobre la superficie del material metálico contiene una pluralidad de elementos metálicos, con al menos un elemento metálico que tiene dos o más valencias. En la bibliografía, se describen elementos metálicos Mg, Al, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Nb, Y, Zr, Mo, In, Sn, Ta y W, así como oxoatos, sulfatos, nitratos, carbonatos, silicatos, acetatos y oxalatos de los mismos, aunque no se mencionan haluros ni compuestos que contienen halógeno. Por lo tanto, la composición de tratamiento de superficie propuesta se puede considerar libre de flúor. Sin embargo, la composición de tratamiento de superficie es desventajosa porque es menos estable, no permite una deposición adecuada de metal y produce una película de conversión química con un grosor no uniforme en la superficie del metal.

El documento JP 2003-171778 A propone el método de formación de película protectora en el que una película protectora metálica obtenida a partir de una composición líquida que contiene (A) al menos uno seleccionada entre Ti, V, Mn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd y W, (B) al menos uno seleccionada entre ácidos orgánicos y/o ácidos inorgánicos y/o sales de los mismos, y (C) flúor como componente opcional se seca sin aclarar. La composición líquida no contiene cromo hexavalente peligroso ni un compuesto de flúor peligroso como componente esencial. Sin embargo, el método de formación de película protectora como se propone no es apropiado para el tratamiento de la superficie como base para el revestimiento porque como la película protectora de metal se seca sin enjuagar carece de densidad y uniformidad y, en consecuencia, tiene una mala adhesión del revestimiento.

El documento JP 2008-088551 A propone el método de tratamiento de superficie metálica en el que se usa una composición de tratamiento de superficie metálica que contiene iones de circonio y/o iones de titanio, un agente que imparte adhesión y un estabilizador para formar una película anticorrosiva con un alto poder de lanzamiento sobre una base metálica que tiene una pluralidad de partes curvas antes del revestimiento de electrodeposición catiónica. El agente que imparte adherencia es (A) un compuesto que contiene silicio, (B) un ion que imparte adherencia, o (C) una resina que imparte adherencia. El estabilizador se usa para evitar que los componentes en la película anticorrosiva se disuelvan durante el revestimiento de electrodeposición, y es hidroxácido, aminoácido, ácido aminocarboxílico, ácido aromático, un compuesto de fosfonato, un compuesto de sulfonato o un anión multivalente. El flúor no es un componente esencial de la composición de tratamiento de superficie, por lo que una composición de tratamiento de superficie que no contiene flúor no está centrando la atención en sí misma en su estabilidad. De hecho, se encontró que, mediante los experimentos de verificación de los Ejemplos 1 y 7 que no contienen flúor, el hierro se estabiliza de acuerdo con la descripción, mientras que el circonio no se puede estabilizar, dando lugar a precipitados. En otras palabras, no fue posible formar una película anticorrosiva a base de circonio. El método propuesto es, por lo tanto, inapropiado para la industrialización.

El documento JP 2008-174832 A propone el líquido de tratamiento de superficie metálica para el revestimiento de electrodeposición catiónica que contiene iones de circonio, iones de cobre y otros iones metálicos, y que tiene un pH de 1,5 a 6,5. Los otros iones metálicos son iones de estaño, iones de indio, iones de aluminio, iones de niobio, iones de tántalo, iones de itrio o iones de cerio. La concentración de iones de circonio es de 10 a 10.000 ppm, la relación de concentración de los iones de cobre con respecto a los iones de circonio es de 0,005 a 1 en una base de peso, y la relación de concentración de los otros iones metálicos con respecto a los iones de cobre es de 0,1 a 1000 en una base de peso. Aunque el flúor no es un componente esencial, en cada ejemplo se usa un fluoruro.

El documento JP 2008-291345 A propone la solución de tratamiento de superficie metálica para el revestimiento de electrodeposición catiónica que contiene iones de circonio e iones de estaño, y que tiene un pH de 1,5 a 6,5. La concentración de iones de circonio es de 10 a 10.000 ppm, y la proporción de concentración de los iones de estaño con respecto a los iones de circonio es de 0,005 a 1 en una base de peso. Aunque el flúor no es un componente esencial, en cada ejemplo se usa un fluoruro.

Si un agente de conversión a base de circonio contiene flúor, se incorpora una cierta cantidad de flúor en una película de hidróxido u óxido de circonio depositado, lo que plantea el problema de la disminución de la adhesión del revestimiento. El documento JP 2004-218072 A propone un método para establecer la concentración de flúor de una película de conversión química al 10 % o menos basándose en la proporción de átomos. En la bibliografía se describe que, para establecer la concentración de flúor de la película de conversión química al 10 % o menos basándose en la proporción atómica, se hace que un agente de revestimiento de conversión química contenga magnesio, calcio, cinc, un compuesto que contiene silicio, y cobre, o la película de conversión química se calienta y se seca a una temperatura de 30 °C o más, o la película de conversión química se trata con una solución acuosa básica que tiene un pH de 9 o más para eliminar el flúor soluble del película. Sin embargo, no es posible eliminar por completo los componentes fluorados que afectan de forma negativa al medio ambiente y al cuerpo humano de la película de conversión química.

El documento EP 0 760 401 A1 propone una composición formadora de película inoxidable que comprende (A) una sustancia oxida ti, (B) un silicato y/o dióxido de silicio y (C) al menos un miembro seleccionado entre el grupo que consiste en cationes metálicos de Ti, Zr, Ce, Sr, V, W y Mo; y aniones oximetálicos y aniones fluorometálicos de los mismos.

El documento US 6 524 403 B1 propone una composición que no contiene cromo basada en una fuente de iones de titanio o titanatos, un oxidante y fluoruros o fluoruros complejos. La composición también comprende preferentemente un ácido orgánico y/o un compuesto metálico del Grupo II.

Sumario de la invención

Problemas técnicos

Un objeto de la presente invención es resolver los problemas anteriores con la técnica anterior proporcionando una solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química, en la que la solución de tratamiento no contiene ni cromo ni flúor, que afectan de forma negativa al medio ambiente y al cuerpo humano, y al mismo tiempo particularmente adecuado para la industrialización. En otras palabras, la presente invención tiene el objeto de proporcionar una solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química que permita la formación de una película de conversión química con una alta resistencia a la corrosión y una buena adherencia del revestimiento sobre la superficie de un material de base metálica. Un objeto de la presente invención es proporcionar una solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química que se pueda producir sin ningún equipo de tratamiento de efluentes particular, y que permita el tratamiento superficial de una estructura metálica sin ningún equipo de tratamiento de efluentes particular, debido naturalmente a que no contiene cromo ni flúor. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para someter la superficie de una estructura preparada a partir de un material base de metal ferroso o no ferroso para el tratamiento superficial con una solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química como se menciona anteriormente, y revestimiento de la película de conversión química formada de ese modo en la estructura.

Solución a problemas

Los objetos mencionados anteriormente se logran mediante la presente invención como se describe en las reivindicaciones 1, 11 y 12. Una solución de tratamiento por conversión química exenta de cromo y flúor para superficies metálicas que comprende:

al menos un compuesto (A) seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de titanio solubles en agua compuestos de circonio solubles en agua, y

al menos un compuesto orgánico (B), como estabilizador, con dos a tres grupos funcionales en una molécula,

al menos una resina catiónica soluble en agua (E) seleccionada entre el grupo que consiste en oligómeros solubles en agua que contienen grupos amino y polímeros solubles en agua que contienen grupos amino, en el que dicho contenido de compuesto (A) es de 0,1 a 10 mmol/l, dicho contenido de compuesto orgánico (B) es de 2,5 a 10 veces más elevado que el contenido de metal de dicho compuesto (A) en moles, dicho contenido de compuesto (E) es de 0,001 a 1 mmol/l, y el pH de dicha solución de tratamiento por conversión química se encuentra dentro del intervalo de 2,0 a 6,5.

Efectos ventajosos de la invención

La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de la presente invención no contiene

cromo ni flúor, ambos peligrosos para el medio ambiente y el cuerpo humano, y al mismo tiempo imparte una resistencia a la corrosión elevada y una buena adherencia del revestimiento a la superficie de una estructura metálica mediante la formación de una película de conversión química que contiene un óxido o hidróxido de titanio y/o circonio en la superficie de la estructura metálica. Una eliminación completa del cromo y del flúor de una solución de tratamiento por conversión química hace posible proporcionar una solución de tratamiento por conversión química y el método de tratamiento de superficie metálica que no requiere tratamiento de efluentes en particular con respecto al cromo y al flúor durante la producción de la solución de tratamiento por conversión química y durante el tratamiento de superficie de un material metálico o estructura metálica con una solución de tratamiento por conversión química, respectivamente.

Descripción de realizaciones

Los presentes inventores observaron las funciones eficaces del flúor en una solución de tratamiento por conversión química que contenía un compuesto de titanio soluble en agua y/o un compuesto de circonio soluble en agua (en lo sucesivo en el presente documento también denominado simplemente "compuesto a base de titanio/compuesto a base de circonio") (siendo denominada también la solución de tratamiento en lo sucesivo en el presente documento simplemente "solución de tratamiento por conversión química"), es decir, confirmaron que el flúor es el componente esencial de una solución de tratamiento por conversión química que desempeñe un papel importante en la estabilización de un compuesto a base de titanio/compuesto a base de circonio en la solución de tratamiento, y grabado de la superficie de materiales de base metálica. En particular se encontró que el flúor estabiliza un compuesto a base de titanio/compuesto a base de circonio en una región ácida de una solución de tratamiento por conversión química, y se disocia rápidamente mediante el aumento de pH que implica el grabado de la superficie del material de base metálica, de modo que el flúor es eficaz para formar una película de conversión química.

Sin embargo, cuando, los presentes inventores examinaron diversos compuestos con el fin de estabilizar además un compuesto a base de titanio/ compuesto a base de circonio en una solución de tratamiento por conversión química, encontraron lo siguiente: en la solución de tratamiento por conversión química que contiene flúor, un determinado compuesto (en lo sucesivo en el presente documento también denominado simplemente "compuesto orgánico (B)") también contenido en la solución de tratamiento en una cantidad que no supera una cantidad especificada es eficaz para estabilizar un compuesto a base de titanio/compuesto a base de circonio, y no suprime en la deposición del titanio y/o circonio, aunque una cierta cantidad de flúor está contenida en la película de conversión química de titanio y/o circonio a medida que se deposita. Si la cantidad de compuesto orgánico (B) es mayor que la especificada, la estabilidad entre un compuesto a base de titanio/compuesto a base de circonio y el compuesto orgánico (B) se hace más elevada en la superficie de contacto del material de base metálica debido al aumento de pH en la superficie de contacto que implica el grabado de la superficie del material de base metálica, de modo que el titanio y/o circonio no es capaz de depositarse o precipitar en la superficie del material de base metálica en forma de un óxido o hidróxido para formar de ese modo una película de conversión química.

Por otro lado, una solución de tratamiento por conversión química que no contenía flúor demostró que la única porque el titanio y/o el circonio se deposita como un óxido o hidróxido para formar una película de conversión química incluso si en la solución de tratamiento está presente una gran cantidad del compuesto orgánico (B). En otras palabras, los presentes inventores encontraron que la solución de tratamiento por conversión química que está exenta de cromo y exenta de flúor, y cuyo contenido de compuesto orgánico (B) se controla de modo que entra dentro de un intervalo especificado permitirá una película de conversión química equivalente en resistencia a la corrosión y adherencia del revestimiento a la proporcionada usando una solución de tratamiento por conversión química que contiene flúor, y por lo tanto completaron la presente invención.

Se debería indicar que la expresión "exento de cromo" se refiere a que no contiene cromo metálico, ni iones de cromo ni compuestos de cromo, mientras que la expresión "exento de flúor" se refiere a que no contiene átomos de flúor, ni iones de flúor ni compuestos que contengan flúor.

El compuesto de titanio soluble en agua y el compuesto de circonio soluble en agua (A) de la presente invención son componentes esenciales responsables de forma significativa de la resistencia a la corrosión, con ejemplos que incluyen sulfato de titanio, oxisulfato de titanio, sulfato de amonio y titanio, nitrato de titanio, oxinitrato de titanio, nitrato de amonio y titanio, sulfato de circonio, oxisulfato de circonio, sulfato de amonio y circonio, nitrato de circonio, oxinitrato de circonio, nitrato de amonio y circonio, acetato de circonio, lactato de circonio, cloruro de circonio, y carbonato de amonio y circonio. El contenido de titanio o circonio o el contenido total de titanio y circonio es de 0,1 a 10 mmol/l, y preferentemente de 0,5 a 5 mmol/l. Con un contenido inferior a 0,1 mmol/l, el titanio o el circonio no se adhiere adecuadamente a un material base metálica, lo que hace que la resistencia a la corrosión sea menor. Con un contenido de más de 10 mmol/l, el titanio o el circonio se depositan en grandes cantidades, lo que puede reducir la adherencia a un revestimiento aplicado posteriormente.

El compuesto orgánico (B) de la presente invención, como componente eficaz para estabilizar un compuesto a base de titanio/compuesto a base de circonio en una solución de tratamiento por conversión química, es un compuesto que tiene de dos a tres grupos funcionales en una molécula, con los grupos funcionales comprendiendo grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos amino o grupos de ácido fosfónico. Si el compuesto orgánico (B) no tiene más de

un grupo funcional, el titanio y/o el circonio en una solución de tratamiento por conversión química no se puede estabilizar de forma adecuada en la solución de tratamiento. Un compuesto con cuatro o más grupos funcionales es demasiado potente para la estabilización en una solución de tratamiento por conversión química, de modo que no se produce la disociación por el aumento del pH, y una película de conversión química es difícil de depositar. El compuesto orgánico (B) es cualquiera de los derivados de ácido monocarboxílico, derivados de ácido dicarboxílico, derivados de ácido tricarboxílico, derivados de monool, derivados de diol, derivados de triol, derivados de aminoácidos, derivados de ácido fosfónico, así como sales de los mismos. Un compuesto preferente tiene diferentes grupos funcionales.

Para ser más específico: se prefieren los compuestos que tienen un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo, tal como ácido glicólico, ácido láctico y ácido salicílico; un compuesto que tiene un grupo carboxilo y un grupo amino, tal como glicina y alanina; un compuesto que tiene un grupo carboxilo y dos grupos amino, tal como asparagina; un compuesto que tiene dos grupos carboxilo y un grupo amino, tal como ácido aspártico y ácido glutámico; un compuesto que tiene dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo, tal como ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico; un compuesto que tiene dos grupos fosfonilo y un grupo hidroxilo, tal como ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico; un compuesto que tiene dos grupos carboxilo, tal como ácido oxálico; un alcohol trihídrico tal como glicerina; y sales de los mismos. Los compuestos particularmente preferentes incluyen ácido glicólico, ácido láctico, asparagina, ácido oxálico y ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico.

El contenido de compuesto orgánico (B) es de 2,5 a 10 veces, preferentemente de 3 a 8 veces, tan elevado como el contenido de titanio metálico y/o circonio metálico en el compuesto de titanio y/o compuesto de circonio en moles. Si el contenido de compuesto orgánico (B) es menos de 2,5 veces más elevado en moles, el titanio y/o el circonio en la solución de tratamiento por conversión química no se pueden estabilizar de forma adecuada. Un contenido más de 10 veces mayor en moles hace que el compuesto sea demasiado potente en la estabilización, por lo que no se produce la disociación por el aumento del pH y es difícil depositar una película de conversión química.

La resistencia a la corrosión se puede mejorar adicionalmente añadiendo iones metálicos (C) a la solución de tratamiento por conversión química de la presente invención y depositándolos conjuntamente como metal. Los iones metálicos (C) usados pueden ser iones de al menos uno seleccionado entre aluminio, cinc, magnesio, calcio, cobre, estaño, hierro, níquel, cobalto, manganeso, indio y telurio. Los iones metálicos (C) tienen una cantidad preferentemente de 2 a 5000 ppm en peso, más preferentemente de 10 a 2000 ppm en peso. Con una cantidad inferior a 2 ppm en peso, los iones metálicos añadidos no se pueden depositar de forma conjunta, y los efectos esperados no pueden seguir. Una cantidad de más de 5000 ppm en peso es desfavorable debido a que la estabilidad de la propia solución de conversión química se puede ver afectada.

La adherencia del revestimiento se puede mejorar adicionalmente añadiendo un compuesto de silicio (D) a la solución de tratamiento por conversión química de la presente invención y depositando conjuntamente el compuesto. De forma adecuada se añade un compuesto de silicio si la adhesión entre un revestimiento aplicado y una película de conversión química no es tan buena como se esperaba. Los ejemplos de compuesto de silicio (D) incluyen agentes de acoplamiento de silano y sílices coloidales, siendo preferentes los agentes de acoplamiento de aminosilano que contienen grupos amino, agentes de acoplamiento de epoxisilano que contienen grupos epoxi y sílices coloidales. Varios compuestos de silicio (D) también se pueden usar en combinación. El contenido de compuesto de silicio (D) es preferentemente de 0,02 a 20 mmol/l. Con un contenido más bajo, el compuesto de silicio (D) no puede considerarse eficaz para mejorar la adherencia del revestimiento, es decir, el compuesto se añade en vano. El compuesto de silicio (D) con un contenido más alto es desfavorable porque puede prevenir la reacción de conversión química.

La solución de tratamiento por conversión química de la presente invención contiene una resina catiónica soluble en agua (E). La resina catiónica soluble en agua (E), al ser depositada y adherida de forma simultánea sobre un material de base metálica, tiene el efecto de mejorar la adherencia del revestimiento y la resistencia a la corrosión, y es particularmente adecuada para su uso si, por ejemplo, la adhesión entre el revestimiento aplicado y una película de conversión química o la resistencia a la corrosión no es tan excelente como se esperaba. Como resina catiónica soluble en agua (E) se usa al menos uno seleccionado entre oligómeros solubles en agua y polímeros que contienen grupos amino. Los ejemplos habituales de resinas que se pueden usar incluyen alcoholes de polivinilo, fenoles de polivinilo y condensados de fenol-formalina. En términos del peso molecular, se pueden usar aquellas resinas que tienen un peso molecular de 2000 a 10.000 que entran dentro de un intervalo oligomérico y que tienen un peso molecular de 10.000 a 30.000 que entran dentro del intervalo polimérico. Las resinas de tipo oligómero con un peso molecular más bajo son referentes para no prevenir la reacción de conversión química. El contenido de resina (E) es de 0,001 a 1 mmol/l. El intervalo de este contenido depende del peso molecular, y el contenido de resina (E) como se expresa más específicamente basándose en el porcentaje (partes por millón) en peso es preferentemente de 20 a 12.000 ppm, y más preferentemente de 40 a 400 ppm. Con un contenido más bajo, la resina catiónica soluble en agua (E) no se puede considerar eficaz para mejorar la adherencia del revestimiento, es decir, la resina se añade en vano. La resina catiónica soluble en agua (E) con un contenido más alto es desfavorable porque puede evitar la deposición de titanio o circonio, causando una disminución en lugar de un aumento en la resistencia a la corrosión.

La solución de tratamiento por conversión química de la presente invención puede contener además al menos un

tensioactivo no iónico. Cualquier tensioactivo no iónico convencional está disponible. Si la solución de tratamiento por conversión química de la presente invención contiene un tensioactivo, se formará una película deseable incluso sobre un material metálico no tratado previamente para desengrasarlo y limpiarlo. En otras palabras, la solución de tratamiento de conversión de la invención que contiene un tensioactivo es aplicable como agente de tratamiento de superficie para uso tanto en desengrase como en conversión química.

No se imponen limitaciones particulares al método de preparación de la solución de tratamiento por conversión química de la presente invención, en el que los componentes esenciales, en particular los componentes (A), (B) y (E) como se ha mencionado anteriormente, y los componentes opcionales, componentes (C) - (D) como se ha mencionado anteriormente, se añaden a un disolvente acuoso en cualquier orden. En un método de preparación preferente, por ejemplo, los componentes esenciales se añaden a un disolvente acuoso, a continuación puede ir seguido por los componentes opcionales, y la mezcla resultante se agita a una temperatura normal, se calienta y el pH se ajusta.

El pH es crítico para la solución de tratamiento por conversión química de la presente invención, es decir, la solución de tratamiento de conversión de la invención se debe controlar de modo que su pH pueda estar dentro del intervalo de 2,0 a 6,5. Un pH inferior a 2,0 es desfavorable porque un material de base metálica se disuelve en grandes cantidades para aumentar el lodo. Por otro lado, la solución de tratamiento por conversión química con un pH de más de 6,5 es desfavorable porque es menos capaz de eliminar una película de óxido de la superficie del material de base metálica, y puede causar una reducción de la resistencia a la corrosión o adherencia del revestimiento. Un intervalo de pH más preferente es de 2,5 a 6,0. El pH se puede ajustar de cualquier manera mediante la adición de un ácido, tal como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido acético, o un álcali, como hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, sales de metales alcalinos, amoníaco acuoso, hidrogenocarbonato de amonio y aminas.

El método de tratamiento de superficie metálica de la presente invención se implementa poniendo en contacto la solución de tratamiento por conversión química como se ha descrito anteriormente con un material de base metálica o una estructura metálica. La superficie del material de base metálica o estructura metálica, con la cual se debe poner en contacto la solución de tratamiento de conversión, debe estar limpia. Se debería eliminar el aceite, la tierra, el polvo metálico (que se produce debido a la abrasión o al formarse), etc. La limpieza se puede llevar a cabo de cualquier manera, y hay disponibilidad de métodos de limpieza industrialmente comunes, incluyendo la limpieza con álcali. El material de base metálica o la estructura metálica limpiada se lava con agua para enjuagar los componentes alcalinos y así sucesivamente fuera de la superficie de los mismos, y a continuación la solución de tratamiento por conversión química de la presente invención se pone en contacto con la superficie. Como se ha descrito anteriormente, se formará una película deseable incluso sobre un material metálico no tratado previamente para desengrasar y limpiar si la solución de tratamiento por conversión química de la presente invención contiene un tensioactivo. Es decir, en tal caso, el tratamiento de desengrasado y el tratamiento de conversión química para formar una película se llevan a cabo sobre un material metálico a la vez en la etapa de poner la solución de tratamiento de conversión en contacto con el material metálico. La reacción de conversión química se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 30 a 60 °C. Aunque depende de las propiedades del material de base metálica o de un material base para la estructura metálica, la concentración de la solución de tratamiento por conversión química y la temperatura de conversión química, el tiempo para la reacción de conversión química es generalmente de 2 a 600 segundos. Una estructura complicada, por lo general un cuerpo automotriz, generalmente se mantiene en contacto con la solución de tratamiento por conversión química por inmersión durante 30 a 120 segundos, teniendo en cuenta el reemplazo necesario de la solución de tratamiento de conversión dentro de una estructura cerrada. En ese caso, la conversión química también se puede llevar a cabo mediante pulverización, siempre y cuando sea posible la sustitución de la solución de tratamiento por conversión química.

El método de tratamiento de superficie metálica de la presente invención se puede implementar llevando a cabo electrólisis en la solución de tratamiento por conversión química, con un material de base metálica o una estructura metálica que se usa como cátodo. Durante la electrólisis usando un material de base metálica o una estructura metálica como cátodo, se produce una reacción de reducción de hidrógeno en la superficie de contacto del cátodo, lo que conduce a un aumento del pH. Junto con el aumento del pH, la estabilidad de un compuesto de titanio y/o un compuesto de circonio se reduce en la superficie de contacto del cátodo, y una película de conversión química se deposita como óxido o hidróxido.

Durante el tratamiento de la superficie metálica, los iones metálicos se disuelven a partir de un material de base metálica, aunque no se plantea ningún problema por el hecho de que la solución de tratamiento por conversión química contenga iones metálicos de ese tipo. Aunque los iones de hierro en la solución de tratamiento por conversión química aumentan gradualmente durante el tratamiento superficial de una placa de acero laminado en frío, por ejemplo, los problemas con el lodo y similares no se producen siempre y cuando la solución de tratamiento por conversión química esté controlada de un modo tal que tiene un contenido de iones de hierro que entra dentro del intervalo mencionado anteriormente. Sin embargo, es preferente eliminar activamente dichos componentes de disolución del sistema con una centrifugadora, por filtración a través de varias membranas, etc.

De acuerdo con el método de tratamiento de la superficie metálica de la presente invención, es preferente que el

titanio y/o el circonio, ambos significativamente responsables de la resistencia a la corrosión, se depositen sobre un material de base metálica o una estructura metálica en una cantidad de 0,02 a 2 mmol/m² en total. Una cantidad de deposición de menos de 0,02 mmol/m² es demasiado pequeña para proporcionar una resistencia a la corrosión satisfactoria. La deposición en una cantidad de más de 2 mmol/m² todavía da como resultado una resistencia a la corrosión aceptable, pero puede reducir la adherencia del revestimiento y, en consecuencia, es desfavorable. Un intervalo más preferente es de 0,1 mmol/m² a 1,5 mmol/m². En términos del grosor de la película, se define que la cantidad de deposición es de 2 a 200 nm, con un intervalo más preferente de 20 nm a 100 nm. Se debería indicar que se considera que la película de conversión química está formada básicamente por un óxido o hidróxido de titanio y/o circonio.

El material de base metálica al que se va a aplicar el método de tratamiento de superficie metálica de la presente invención no está limitado necesariamente, mientras que un material usado prácticamente, como una placa de acero laminado en frío, una placa de acero decapado laminado en caliente, una placa de aluminio, una placa de aleación de aluminio, una placa de cinc, una placa de aleación de cinc, una placa de acero galvanizado o una placa de acero galvanizado aleado, se pueden mencionar como ejemplo. Las placas de acero galvanizado que se pueden usar no están limitadas necesariamente, con ejemplos que incluyen las galvanizadas en caliente, las electrogalvanizadas y las galvanizadas con vapor.

A un material de base metálica o estructura metálica que tiene una película de conversión química formada sobre el mismo con el método de tratamiento de superficie metálica de la presente invención, se puede aplicar un material de revestimiento por electrodeposición, revestimiento en polvo, revestimiento mediante disolvente o similares. Los materiales y procesos de revestimiento convencionales están disponibles para su aplicación. Por ejemplo, la electrodeposición se puede llevar a cabo usando una pintura de electrodeposición catiónica que contiene una resina epoxi con amina añadida y un agente de curado de poliisocianato bloqueado, el revestimiento en polvo se puede llevar a cabo usando una pintura de poliéster, pintura epoxi, pintura epoxi/poliéster o pintura acrílica, o el revestimiento mediante disolvente se puede llevar a cabo usando una pintura a base de una resina modificada con epoxi, una resina alquídica de melamina o una resina acrílica.

Ejemplos

En lo sucesivo, la solución de tratamiento por conversión química y el método de tratamiento de superficie metálica de acuerdo con la presente invención se ilustran por medio de Ejemplos y Ejemplos Comparativos, a los que la presente invención no se limita en modo alguno.

Los materiales de base metálica tal como se usan, el tratamiento previo y el tratamiento de superficie tal como se llevan a cabo en los materiales de base metálica, los procesos de revestimiento, y los métodos de evaluación de los materiales de base metálica proporcionados por las películas de conversión química (en la cantidad de deposición del componente (A), la adherencia del revestimiento, la resistencia a la corrosión, y la generación de lodos) son como se describe a continuación. Las composiciones de las funciones de tratamiento de conversión química individuales también se presentan en la Tabla 1. Los resultados del ensayo de evaluación para los materiales de base metálica se presentan en las Tablas 2 a 4.

< Material de Base >

Se usaron tres tipos de materiales de base metálica: placas de acero laminado en frío midiendo cada una 70 x 150 x 0,8 mm, SPCC (JIS G 3141); placas de acero aleado galvanizado por inmersión en estado caliente midiendo cada una 70 x 150 x 0,8 mm, SGCC F06 MO (JIS G 3302); y placas de aleación de aluminio midiendo cada una 70 x 150 x 1 mm, A5052P (JIS A 4000), todas fabricadas por Paltec Test Panels Co., Ltd. En lo sucesivo el presente documento una placa de acero laminados en frío, una placa de acero aleado galvanizado por inmersión en estado caliente, y una placa de aleación de aluminio se denominan con las abreviaturas SPC, GA, y AL, respectivamente.

< Limpieza (Tratamiento previo) >

La superficie de cada material de base metálica tenía un aceite preventivo de la corrosión aplicado sobre la misma, de modo que el desengrasado se llevó a cabo calentando un agente de desengrasado "FINECLEANER" E2001 (componente A, 13 g/l; componente B, 7 g/l) fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd., a 40 °C, y pulverizando los materiales de base metálica con el agente desengrasado calentado durante 120 segundos. Los materiales desengrasados de ese modo se pulverizaron con agua para su aclarado durante 30 segundos antes de que se formarán las películas de conversión química sobre los mismos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

< Tratamiento de Superficie>

A menos que se especifique de otro modo en cualquier Ejemplo o Ejemplo Comparativo, el tratamiento de la superficie se llevó a cabo mediante uno cualquiera de los siguientes conjuntos de condiciones de tratamiento de superficie.

(1) Temperatura de tratamiento, 45 °C; tiempo de tratamiento, 90 segundos; método de tratamiento, mediante inmersión.

(2) Temperatura de tratamiento, 35 °C; el tiempo de tratamiento, 120 segundos; el método de tratamiento, mediante inmersión.

(3) Temperatura de tratamiento, 50 °C; el tiempo de tratamiento, 45 segundos; el método de tratamiento, mediante inmersión.

< Aplicación del Revestimiento >

(1) Electrodeposición

Usando una pintura de electrodeposición (GT-10HT fabricada por Kansai Paint Co., Ltd.), la electrólisis catódica potencioestática se lleva a cabo durante 180 segundos para depositar la pintura sobre la superficie del material de base metálica proporcionado con una película de conversión química. Posteriormente, el lavado con agua y el horneado mediante calentamiento a 170 °C durante 20 minutos se llevaron a cabo con el fin de formar un revestimiento. El grosor del revestimiento se ajustó a 20 µm controlando los voltajes.

(2) Revestimiento de Polvo

Una pintura para su uso en revestimiento mediante polvo ("Evaclad" (de base de poliéster) fabricada por Kansai Paint Co., Ltd.) se pulverizó sobre la superficie del material de base metálica proporcionado con una película de conversión química en condiciones tales que la tasa de descarga fue 180 g/min y la velocidad de la cinta transportadora fue 1,0 m/min, con el fin de formar sobre la superficie un revestimiento con un grosor de 60 µm, y el revestimiento se horneó a 180 °C durante 20 minutos.

(3) Revestimiento de Disolvente

Usando una imprimación ("Metal King" BT fabricada por Yukosha Co., Ltd.) y una pintura de revestimiento de acabado ("Rakumin" 260 fabricada por Yukosha Co., Ltd.), el revestimiento por pulverización se llevó a cabo sobre la superficie del material de base metálica proporcionado con una película de conversión química. El grosor de la primera capa se ajustó a 20 µm, y el grosor del revestimiento de acabados se ajustó a 25 µm.

< Cantidad de Deposición >

La cantidad de deposición de una película de conversión química sobre el material de base metálica tal como se somete a tratamiento de conversión química se encontró como la cantidad de deposición de componente (A) que se cuantificó mediante un analizador de rayos X (ZSX "Primus II" fabricado por Rigaku Corporation). El material después del tratamiento de conversión química se aclaró con agua, a continuación con agua desionizada, y se secó con aire caliente para obtener una muestra para la medición de la cantidad de deposición.

< Adhesión del Revestimiento >

Se cortaron rejillas (con 100 piezas) en el material de base metálica al que se ha aplicado un revestimiento, y el material se sumergió en agua hirviendo durante una hora. Después de eliminar el agua, se adhirió cinta de celofán al material, y a continuación se retiró a mano para hacer el recuento del número de rejillas en las que el revestimiento no se despegó. Se considera que el número 100 indica la mejor adherencia del revestimiento, mientras que el número cero indica la peor.

< Resistencia a la Corrosión >

Se realizaron cortes transversales en el material de base metálica al que se le aplicó un revestimiento, y se llevó a cabo un ensayo de niebla salina (JIS Z 2371) sobre el material. Después de 480 horas se evaluó, el ancho máximo de la ampolla en un lado de los cortes transversales. En términos generales, en el caso de placas de acero laminado en frío, el ancho máximo de la ampolla preferentemente no es superior a 3 mm, y más preferentemente no superior a 2 mm. En el caso de las placas de acero galvanizado aleado y las placas de aleación de aluminio, el ancho máximo de la ampolla de las placas de acero galvanizado aleado y las placas de aleación de aluminio no es favorablemente superior a 1,2 mm y 0,5 mm, respectivamente.

< Generación de Lodos >

Se llevó a cabo un ensayo sobre la generación de lodos para evaluar la capacidad de ejecución tras la industrialización. Cada solución de tratamiento por conversión química se agitó a una temperatura especificada durante una hora, a continuación se dejó en reposo antes de que se observara su apariencia para examinar la estabilidad del pH y similares de la solución de tratamiento, y determinar si había presencia de precipitados o no o similares (la apariencia observada se conoce como "apariencia inicial"). A continuación, los materiales de base

metálica que tenían un área de 10 m² en total se sometieron sucesivamente a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química relevante bajo condiciones de tratamiento especificadas. La solución de tratamiento consumida (es decir, cuyas concentraciones entraban por debajo de las predeterminadas) junto con el progreso de la conversión química debido a la formación de una película de conversión química se reponían adecuadamente para que sus concentraciones iniciales pudieran mantenerse. Después del tratamiento de la superficie, la solución de tratamiento por conversión química se dejó en reposo a 40 °C durante 48 horas antes de que se observara su apariencia para verificar visualmente la generación de precipitados (lodo) o el estado (turbidez, etc.) de la solución de tratamiento. Es preferente no observar lodos.

(Ejemplo 1 - no de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) y (B) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 4,0 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 1. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 1 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

(A): sulfato de circonio, 0,5 mmol/l.

(B): glicerina, 2,7 mmol/l.

(C), (D), (E): Ninguno.

(Ejemplo 2 - no de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) y (B) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 50 °C y el pH se ajustó a 3,0 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 2. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 2 en la condición 3 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

(A): sulfato de titanio, 4,2 mmol/l.

(B): glicina, 20,9 mmol/l.

(C), (D), (E): Ninguno.

(Ejemplo 3 - no de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (C) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 35 °C y el pH se ajustó a 3,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 3. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 3 en la condición 2 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

(A): nitrato de circonio, 1,1 mmol/l.

(B): ácido glicólico, 4,4 mmol/l.

(C): nitrato de aluminio, 5,6 mmol/l.

(D), (E): Ninguno.

(Ejemplo 4 - no de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (C) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,0 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 4. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 4 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

- (A): nitrato de titanio, 0,4 mmol/l.
 (B): ácido láctico, 1,0 mmol/l.
 (C): nitrato de aluminio, 5,6 mmol/l.
 (D), (E): Ninguno.

5

(Ejemplo 5 - no de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (C) y el tensioactivo como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 35 °C y el pH se ajustó a 3,0 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 5. El material de base metálica engrasado y no desengrasado aún se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 5 en la condición 2 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

- (A): acetato de circonio, 0,2 mmol/l.
 (B): ácido oxálico, 1,3 mmol/l.
 (C): nitrato de magnesio, 20,6 mmol/l.
 (D), (E): Ninguno.

20

(Tensioactivo): Polioxietilen alquil éter (número medio de moles de óxido de etileno añadido: 10 mol), 1 g/l.

(Ejemplo 6 - no de acuerdo con la invención)

25

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (D) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,0 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 6. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 6 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada, se secó a 100 °C durante 5 minutos, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

- (A): sulfato de circonio, 5,5 mmol/l.
 (B): ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico (HEDP), 49,3 mmol/l.
 (C): nitrato de magnesio, 20,6 mmol/l.
 (D): sílice coloidal (peso molecular: 60), 16 mmol/l.
 (E): Ninguno.

35

40

(Ejemplo 7 - de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (E) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 35 °C y el pH se ajustó a 3,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 7. En la solución de tratamiento por conversión química 7, la electrolisis se llevó a cabo a 5 A/dm² durante 5 segundos usando el material de base metálica limpio como cátodo y un electrodo de carbono como ánodo, con el fin de formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

- (A): oxisulfato de titanio, 2,1 mmol/l.
 (B): ácido aspártico, 12,5 mmol/l.
 (C): nitrato de cinc, 10,4 mmol/l.
 (D): Ninguno.
 (E): polivinil fenol aminado (peso molecular medio: 10.000), 0,01 mmol/l.

55

(Ejemplo 8 - de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (E) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 4,0 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 8. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 8 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada, se secó a 100 °C durante 5 minutos, y se sometió a

65

electrodeposición para formar un revestimiento.

- (A): oxisulfato de circonio, 1,1 mmol/l.
- (B): ácido glicólico, 5,5 mmol/l.
- (C): nitrato de cinc, 10,4 mmol/l.
- (D): sílice coloidal (peso molecular: 60), 4 mmol/l.
- (E): polivinil fenol aminado (peso molecular medio: 10.000), 0,01 mmol/l.

(Ejemplo 9 - no de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (C) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,0 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 9. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 9 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada, se secó a 100 °C durante 5 minutos, y se sometió a revestimiento mediante polvo para formar un revestimiento.

- (A): sulfato de titanio, 2,1 mmol/l.
- (B): asparagina, 10,4 mmol/l.
- (C): nitrato de aluminio, 5,6 mmol/l.
- (D), (E): Ninguno.

(Ejemplo 10 - de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (E) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 4,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 10. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 10 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada, se secó a 100 °C durante 5 minutos, y se sometió a revestimiento mediante polvo para formar un revestimiento.

- (A): oxisulfato de circonio, 1,1 mmol/l.
- (B): ácido oxálico, 5,5 mmol/l.
- (C): nitrato de cinc, 10,4 mmol/l.
- (D): Ninguno.
- (E): polivinil fenol aminado (peso molecular medio: 10.000), 0,01 mmol/l.

(Ejemplo 11 - no de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (D) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 11. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 11 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada, se secó a 100 °C durante 5 minutos, y se sometió a revestimiento mediante disolvente para formar un revestimiento.

- (A): nitrato de titanio, 10 mmol/l.
- (B): ácido láctico, 50 mmol/l.
- (C): nitrato de magnesio, 20,6 mmol/l.
- (D): Aminopropil trietoxisilano (peso molecular: 264,5), 0,4 mmol/l.
- (E): Ninguno.

(Ejemplo 12 - no de acuerdo con la invención)

Al agua, se añadieron los componentes (A) a (C) como se muestra a continuación en este orden para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,0 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 12. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 12 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se

enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada, se secó a 100 °C durante 5 minutos, y se sometió a revestimiento mediante disolvente para formar un revestimiento.

- 5 (A): sulfato de circonio, 0,5 mmol/l.
(B): ácido málico, 2,7 mmol/l.
(C): nitrato de cinc, 10,4 mmol/l.
(D), (E): Ninguno.

(Ejemplo Comparativo 1)

- 10 Al agua, se añadió el componente (A) como se muestra a continuación para que su concentración pudiera ser la siguiente. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 13. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de
15 tratamiento por conversión química 13 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

- 20 (A): sulfato de circonio, 0,5 mmol/l.
(B): Ninguno.
(C), (D), (E): Ninguno.

(Ejemplo Comparativo 2)

- 25 Al agua, se añadieron los componentes (A) y (B) como se muestra a continuación para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de
30 tratamiento por conversión química 14. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 14 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

- 35 (A): sulfato de circonio, 0,5 mmol/l.
(B): ácido fórmico, 2,7 mmol/l.
(C), (D), (E): Ninguno.

(Ejemplo Comparativo 3)

- 40 Al agua, se añadieron los componentes (A) y (B) como se muestra a continuación para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de
45 tratamiento por conversión química 15. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 15 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

- 50 (A): sulfato de circonio, 0,5 mmol/l.
(B): ácido tartárico, 2,7 mmol/l.
(C), (D), (E) : Ninguno.

(Ejemplo Comparativo 4)

- 55 Al agua, se añadieron los componentes (A) y (B) como se muestra a continuación para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de
60 tratamiento por conversión química 16. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 16 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

- 65 (A): sulfato de circonio, 0,5 mmol/l.
(B): ácido láctico, 0,5 mmol/l.

(C), (D), (E): Ninguno.

(Ejemplo Comparativo 5)

5 Al agua, se añadieron los componentes (A) y (B) como se muestra a continuación para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 45 °C y el pH se ajustó a 3,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 17. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 17 en la condición 1 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

(A): sulfato de circonio, 0,5 mmol/l.

(B): ácido láctico, 6,6 mmol/l.

(C), (D), (E): Ninguno.

(Ejemplo Comparativo 6)

20 Al agua, se añadieron los componentes (A) y (B) como se muestra a continuación para que sus concentraciones pudieran ser las siguientes. La mezcla resultante se agitó a una temperatura normal durante 20 minutos, a continuación se calentó a 35 °C y el pH se ajustó a 7,5 con amoníaco acuoso, para preparar la solución de tratamiento por conversión química 18. El material de base metálica tal como se limpió se sometió a tratamiento de superficie con la solución de tratamiento por conversión química 18 en la condición 2 de tratamiento superficial para formar una película de conversión química. La superficie del material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

(A): nitrato de circonio, 1,1 mmol/l.

(B): ácido glicólico, 8,8 mmol/l.

(C), (D), (E): Ninguno.

(Ejemplo Comparativo 7)

35 Hexahidrato de nitrato de neodimio, una polialilamina (peso molecular promedio en peso: 1000), y sulfato de aluminio se añadieron a una solución acuosa de ácido hexafluorocircónico, y a continuación la solución se diluyó con agua pura para ajustar su contenido de soluto a 500 ppm en peso para circonio, 250 ppm en peso para neodimio, 30 ppm en peso para polialilamina, y a 150 ppm en peso para aluminio. Posteriormente, se añadieron trazas de fluoruro de amonio e hidróxido de sodio para obtener la solución de tratamiento por conversión química 19 a pH 3,6 que contenía 8 ppm en peso de iones flúor libres [tal como se mide con un medidor de iones flúor (modelo IM-55G fabricado por TOA Dempa Kogyo K.K.)]. El tratamiento de la superficie se llevó a cabo sumergiendo el material de base metálica limpiado durante 120 segundos en la solución de tratamiento por conversión química 19 que se había calentado a 40 °C. (Que corresponde a la invención como se desvela en el documento JP 2007-327090 A, Ejemplo 1).

45 El material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada sin secado posterior, y se sometió a electrodeposición para formar un revestimiento.

(Ejemplo Comparativo 8)

50 Hexahidrato de nitrato de neodimio, una polialilamina (peso molecular promedio en peso: 1000), y sulfato de aluminio se añadieron a una solución acuosa de ácido hexafluorocircónico, y a continuación la solución se diluyó con agua pura para ajustar su contenido de soluto a 500 ppm en peso para circonio, 250 ppm en peso para neodimio, 30 ppm en peso para polialilamina, y a 150 ppm en peso para aluminio. Posteriormente, se añadieron trazas de fluoruro de amonio e hidróxido de sodio para obtener la solución de tratamiento por conversión química 20 a pH 3,6 que contenía 8 ppm en peso de iones flúor libres [tal como se mide con un medidor de iones flúor (modelo IM-55G fabricado por TOA Dempa Kogyo K.K.)]. El tratamiento de la superficie se llevó a cabo sumergiendo el material de base metálica limpiado durante 120 segundos en la solución de tratamiento por conversión química 20 que se había calentado a 40 °C. (Que corresponde a la invención como se desvela en el documento JP 2007-327090 A, Ejemplo 1).

60 El material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada, se secó (a 100 °C durante 5 minutos), y se sometió a revestimiento mediante polvo para formar un revestimiento.

(Ejemplo Comparativo 9)

Hexahidrato de nitrato de neodimio, una polialilamina (peso molecular promedio en peso: 1000), y sulfato de aluminio se añadieron a una solución acuosa de ácido hexafluorocircónico, y a continuación la solución se diluyó con agua pura para ajustar su contenido de soluto a 500 ppm en peso para circonio, 250 ppm en peso para neodimio, 30 ppm en peso para polialilamina, y a 150 ppm en peso para aluminio. Posteriormente, se añadieron trazas de fluoruro de amonio e hidróxido de sodio para obtener la solución de tratamiento por conversión química 21 a pH 3,6 que contenía 8 ppm en peso de iones flúor libres [tal como se mide con un medidor de iones flúor (modelo IM-55G fabricado por TOA Dempa Kogyo K.K.)]. El tratamiento de la superficie se llevó a cabo sumergiendo el material de base metálica limpiado durante 120 segundos en la solución de tratamiento por conversión química 21 que se había calentado a 40 °C. (Que corresponde a la invención como se desvela en el documento JP 2007-327090 A, Ejemplo 1).

El material de base metálica tratado de ese modo se enjuagó con agua y a continuación con agua desionizada, se secó (a 100 °C durante 5 minutos), y se sometió al revestimiento mediante disolvente como se ha descrito anteriormente para formar un revestimiento.

(Ejemplos Comparativos 10 a 12)

Una solución acuosa al 5 % de un agente de conversión de fosfato de cinc ("PALBOND" L3020 fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) se usó para llevar a cabo el tratamiento de la superficie en las condiciones que se detallan a continuación.

Acondicionamiento de la superficie: un agente acondicionador de la superficie ("PREPALENE" ZN fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) se diluyó con agua corriente para obtener una solución de acondicionamiento de la superficie que tiene una concentración de agente acondicionador de la superficie de un 0,1 % en peso, y el material de base metálica limpio se sumergió en la solución a temperatura ambiente durante 30 segundos para llevar a cabo el control de la superficie.

Tratamiento de conversión de fosfato de cinc: Un agente de conversión de fosfato de cinc ("PALBOND" L3020 fabricado por Nihon Parkerizing Co., Ltd.) se diluyó con agua corriente para que su concentración pudiera ser de un 5,0 % en peso, y se añadió un reactivo de hidrogenofluoruro de sodio a la solución resultante para que la concentración en peso de flúor pudiera ser de 200 ppm en peso. A continuación, la acidez total y la acidez libre se ajustaron de manera que su valor pudiera estar en el centro de los valores de acuerdo con el catálogo de productos, para obtener una solución de conversión de fosfato de cinc. El material de base metálica de superficie controlada se sumergió en la solución de conversión a 43 °C durante 120 segundos para depositar una película de conversión de fosfato de cinc.

Posteriormente, la electrodeposición, el revestimiento mediante polvo y el revestimiento mediante disolvente se llevaron a cabo en los Ejemplos Comparativos 10, 11 y 12, respectivamente, para formar un revestimiento.

A partir de las Tablas 2 a 4 se observa que, en cualquiera de los Ejemplos 1 a 12, una película de conversión química se formaba sobre cualquier tipo de material de base metálica con una cantidad adecuada de deposición. También se observa que la adherencia del revestimiento y la resistencia a la corrosión eran excelentes en cualquier ejemplo. Las soluciones de tratamiento de conversión química usadas en los Ejemplos para el tratamiento de la superficie eran transparentes y estables sin lodos, incluso después de dejarlas en reposo a 40 °C durante 48 horas.

Por el contrario, una solución de tratamiento por conversión química que no contiene estabilizadores (Ejemplo Comparativo 1), una solución de tratamiento por conversión química que contiene un estabilizador con un número menor de grupos funcionales (Ejemplo Comparativo 2), y una solución de tratamiento por conversión química con un contenido de estabilizador más bajo (Ejemplo Comparativo 4) carecía de estabilidad y condujo a la generación de lodo. Por esta razón, la cantidad de deposición de una película de conversión química era inadecuada, y la adherencia del revestimiento y la resistencia a la corrosión eran escasas. Por otro lado, una solución de tratamiento por conversión química que contiene un estabilizador con un mayor número de grupos funcionales (Ejemplo Comparativo 3), y una solución de tratamiento por conversión química con un mayor contenido de estabilizador (Ejemplo Comparativo 5) eran demasiado estables para permitir que se formara una película de conversión química, de modo que tanto la adherencia del revestimiento como la resistencia a la corrosión eran escasas. Una solución de tratamiento por conversión química a un pH más elevado (Ejemplo Comparativo 6) fue menos capaz de eliminar una película de óxido de la superficie del material de base metálica, y causó una reducción de la adherencia del revestimiento y la resistencia a la corrosión.

[Tabla 1]

Tabla 1

	A		B		B/A	C		D		E		pH	Método de aplicación del revestimiento
	Especie	mmol	Especie	mmol		Especie	mmol	Especie	mmol	Especie	mmol		
Ej. 1	sulfato de Zr	0,5	Glicerina	2,7	5,4	-	-	-	-	-	-	4	Electrodeposición
Ej. 2	sulfato de Ti	4,2	Glicina	20,9	5,0	-	-	-	-	-	-	3	Electrodeposición
Ej. 3	nitrito de Zr	1,1	Ácido glicólico	4,4	4,0	Al	5,6	-	-	-	-	3,5	Electrodeposición
Ej. 4	nitrito de Ti	0,4	Ácido láctico	1,0	2,5	Al	5,6	-	-	-	-	3	Electrodeposición
Ej. 5	acetato de Zr	0,2	Ácido oxálico	1,3	6,5	Mg	20,6	-	-	-	-	3	Electrodeposición
Ej. 6	sulfato de Zr	5,5	HEDP	49,3	9,0	Mg	20,6	silice coloidal	16	-	-	3	Electrodeposición
Ej. 7	oxisulfato de Ti	2,1	Ácido aspártico	12,5	6,0	Zn	10,4	-	-	Polivinil fenol aminado	0,01	3,5	Electrodeposición
Ej. 8	oxinitrato de Zr	1,1	Ácido glicólico	5,5	5,0	Zn	10,4	silice coloidal	4	Polivinil fenol aminado	0,01	4	Electrodeposición
Ej. 9	sulfato de Ti	2,1	Asparagina	10,4	5,0	Al	5,6	-	-	-	-	3	Revestimiento de polvo
Ej. 10	oxinitrato de Zr	1,1	Ácido oxálico	5,5	5,0	Zn	10,4	-	-	Polivinil fenol aminado	0,01	4,5	Revestimiento de polvo
Ej. 11	nitrito de Ti	10	Ácido láctico	50	5,0	Mg	20,6	Aminopropil trietoxisilano	0,4	-	-	3,5	Revestimiento de disolvente
Ej. 12	sulfato de Zr	0,5	Ácido málico	2,7	5,4	Zn	10,4	-	-	-	-	3	Revestimiento de disolvente
Ej. Comp. 1	sulfato de Zr	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3,5	Electrodeposición
Ej. Comp. 2	sulfato de Zr	0,5	Ácido fórmico	2,7	5,4	-	-	-	-	-	-	3,5	Electrodeposición
Ej. Comp. 3	sulfato de Zr	0,5	Ácido tartárico	2,7	5,4	-	-	-	-	-	-	3,5	Electrodeposición
Ej. Comp. 4	sulfato de Zr	0,5	Ácido láctico	0,5	1,0	-	-	-	-	-	-	3,5	Electrodeposición

(continuación)

	A		B		B/A	C		D		E		pH	Método de aplicación del revestimiento
	Especie	mmol	Especie	mmol		Especie	mmol	Especie	mmol	Especie	mmol		
Ej. Comp. 5	sulfato de Zr	0,5	Ácido láctico	6,6	13,2	-	-	-	-	-	-	3,5	Electrodeposición
Ej. Comp. 6	nitrato de Zr	1,1	Ácido glicólico	8,8	8,0	-	-	-	-	-	-	7,5	Electrodeposición
Ej. Comp. 7	Ácido fluorocircónico	1,1	-			Al	5,6	-	-	Polialilamina	0,03	3,6	Electrodeposición
Ej. Comp. 8	Ácido fluorocircónico	1,1	-			Al	5,6	-	-	Polialilamina	0,03	3,6	Revestimiento de polvo
Ej. Comp. 9	Ácido fluorocircónico	1,1	-			Al	5,6	-	-	Polialilamina	0,03	3,6	Revestimiento de disolvente
Ej. Comp. 1	fosfato de Zn	-	-			-	-	-	-	-	-		Electrodeposición
Ej. Comp. 1	fosfato de Zn	-	-			-	-	-	-	-	-		Revestimiento de polvo
Ej. Comp. 1	fosfato de Zn	-	-			-	-	-	-	-	-		Revestimiento de disolvente

[Tabla 2]

Tabla 2: Resultados del ensayo de evaluación (placas de acero laminado en frío) SPC

	Características de la película de conversión química	Rendimiento del revestimiento		Características de la solución de conversión química	
	Cantidad de deposición de (A)	Adherencia del revestimiento	Resistencia a la corrosión	Inicial	Generación de lodo
	mmol/m ²	Número de cajas	mm		40 °C, después de 48 h.
Ej. 1	0,5	100	0,9	Transparente	Transparente
Ej. 2	0,7	100	1,0	Transparente	Transparente
Ej. 3	0,6	100	0,8	Transparente	Transparente
Ej. 4	0,9	100	0,7	Transparente	Transparente
Ej. 5	0,7	100	1,0	Transparente	Transparente
Ej. 6	0,6	100	0,8	Transparente	Transparente
Ej. 7	0,8	100	0,9	Transparente	Transparente
Ej. 8	0,4	100	1,0	Transparente	Transparente
Ej. 9	1,3	100	1,4	Transparente	Transparente
Ej. 10	0,6	100	0,8	Transparente	Transparente
Ej. 11	1,2	100	1,1	Transparente	Transparente
Ej. 12	0,7	100	0,9	Transparente	Transparente
Comp. 1	1 0,1	95	3,2	Turbia blanca	Generó lodo
Comp. 1	2 0,1	93	3,5	Turbia blanca	Generó lodo
Comp. 3	0,0	82	4,6	Transparente	Transparente
Comp. 4	4 0,1	95	3,4	Turbia blanca	Generó lodo
Comp. 5	0,0	80	4,8	Transparente	Transparente
Comp. 6	0,4	50	4,2	Transparente	Transparente
Comp. 7	0,6	100	0,5	Transparente	Transparente
Comp. 8	0,6	100	1,6	Transparente	Transparente
Comp. 9	0,6	100	1,1	Transparente	Transparente
Comp. 10		100	0,7	Transparente	Transparente
Comp. 11		100	1,5	Transparente	Transparente
Comp. 12		100	1,0	Transparente	Transparente

[Tabla 3]

Tabla 3: Resultados del ensayo de evaluación (placas de acero galvanizado aleado) GA

	Características de la película de conversión química	Rendimiento del revestimiento		Características de la solución de conversión química	
	Cantidad de deposición de (A)	Adherencia del revestimiento	Resistencia a la corrosión	Inicial	Generación de lodo
	mmol/m ²	Número de cajas	mm		40 °C, después de 48 h.
Ej. 1	0,4	100	0,8	Transparente	Transparente
Ej. 2	0,6	100	0,9	Transparente	Transparente
Ej. 3	0,5	100	0,6	Transparente	Transparente
Ej. 4	0,7	100	0,9	Transparente	Transparente
Ej. 5	0,6	100	0,7	Transparente	Transparente
Ej. 6	0,5	100	0,9	Transparente	Transparente
Ej. 7	0,5	100	1,0	Transparente	Transparente
Ej. 8	0,4	100	0,7	Transparente	Transparente
Ej. 9	1,0	100	1,1	Transparente	Transparente
Ej. 10	0,5	100	0,9	Transparente	Transparente
Ej. 11	0,9	100	1,0	Transparente	Transparente
Ej. 12	0,6	100	0,8	Transparente	Transparente
Ej. Comp. 1	0,1	95	1,7	Turbia blanca	Generó lodo
Ej. Comp. 2	0,1	90	1,8	Turbia blanca	Generó lodo
Ej. Comp. 3	0,0	88	1,8	Transparente	Transparente
Ej. Comp. 4	0,1	95	1,6	Turbia blanca	Generó lodo
Ej. Comp. 5	0,0	88	1,9	Transparente	Transparente
Ej. Comp. 6	0,2	55	1,8	Transparente	Transparente
Ej. Comp. 7	0,5	100	0,6	Transparente	Transparente
Ej. Comp. 8	0,5	100	1,2	Transparente	Transparente
Ej. Comp. 9	0,5	100	1,4	Transparente	Transparente
Ej. Comp. 10		100	1,2	Transparente	Transparente
Ej. Comp. 11		100	1,1	Transparente	Transparente
Ej. Comp. 12		100	1,5	Transparente	Transparente

[Tabla 4]

Tabla 4: Resultados del ensayo de evaluación (lacas de aleación de aluminio) Al

	Características de la película de conversión química	Rendimiento del revestimiento		Características de la solución de conversión química	
	Cantidad de deposición de (A)	Adherencia del revestimiento	Resistencia a la corrosión	Inicial	Generación de lodo
	mmol/m ²	Número de cajas	mm		40 °C, después de 48 h.
Ej. 1	0,4	100	0,3	Transparente	Transparente
Ej. 2	0,6	100	0,4	Transparente	Transparente
Ej. 3	0,5	100	0,2	Transparente	Transparente
Ej. 4	0,7	100	0,4	Transparente	Transparente
Ej. 5	0,5	100	0,4	Transparente	Transparente
Ej. 6	0,5	100	0,3	Transparente	Transparente
Ej. 7	0,6	100	0,4	Transparente	Transparente
Ej. 8	0,3	100	0,3	Transparente	Transparente
Ej. 9	1,1	100	0,3	Transparente	Transparente
Ej. 10	0,5	100	0,2	Transparente	Transparente
Ej. 11	1,0	100	0,3	Transparente	Transparente
Ej. 12	0,6	100	0,3	Transparente	Transparente
Comp. 1	0,1	98	0,9	Turbia blanca	Generó lodo
Comp. 2	0,1	95	0,8	Turbia blanca	Generó lodo
Comp. 3	0,0	90	0,9	Transparente	Transparente
Comp. 4	0,1	95	0,8	Turbia blanca	Generó lodo
Comp. 5	0,0	88	1,0	Transparente	Transparente
Comp. 6	0,1	40	1,5	Transparente	Transparente
Comp. 7	0,4	100	0,2	Transparente	Transparente
Comp. 8	0,4	100	0,2	Transparente	Transparente
Comp. 9	0,4	100	0,3	Transparente	Transparente
Comp. 10		100	0,2	Transparente	Transparente
Comp. 11		100	0,4	Transparente	Transparente
Comp. 12		100	0,6	Transparente	Transparente

REIVINDICACIONES

1. Una solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química exenta de cromo y flúor que comprende:

al menos un compuesto (A) seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de titanio solubles en agua y compuestos de circonio solubles en agua, y al menos un compuesto orgánico (B), como estabilizador, con dos a tres grupos funcionales en una molécula, al menos una resina catiónica soluble en agua (E) seleccionada entre el grupo que consiste en oligómeros solubles en agua que contienen grupos amino y polímeros solubles en agua que contienen grupos amino, en el que dicho contenido de compuesto (A) es de 0,1 a 10 mmol/l, dicho contenido de compuesto orgánico (B) es de 2,5 a 10 veces tan elevado como un contenido de metal de dicho compuesto (A) en moles, dicho contenido de compuesto (E) es de 0,001 a 1 mmol/l, y el pH de dicha solución de tratamiento por conversión química se encuentra dentro del intervalo de 2,0 a 6,5.

2. La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho compuesto orgánico (B) es un compuesto orgánico que tiene de dos a tres grupos funcionales en una molécula, con los grupos funcionales siendo al menos una especie seleccionada entre el grupo que consiste en un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo amino y un grupo ácido fosfónico.

3. La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicho compuesto orgánico (B) es al menos un compuesto orgánico seleccionado entre el grupo que consiste en un compuesto orgánico que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo en una molécula; un compuesto orgánico que tiene un grupo carboxilo y un grupo amino en una molécula; un compuesto orgánico que tiene un grupo carboxilo y dos grupos amino en una molécula; un compuesto orgánico que tiene dos grupos carboxilo y un grupo amino en una molécula; un compuesto orgánico que tiene dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo en una molécula; un compuesto orgánico que tiene dos grupos ácido fosfónico y un grupo hidroxilo en una molécula; y/o una sal del mismo.

4. La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dicho compuesto orgánico (B) es un compuesto orgánico que tiene de dos a tres grupos carboxilo en una molécula, un alcohol que tiene de dos a tres grupos hidroxilo en una molécula, y/o una sal del mismo.

5. La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicho compuesto orgánico que tiene un grupo carboxilo y un grupo hidroxilo en una molécula es ácido glicólico, ácido láctico o ácido salicílico, dicho compuesto orgánico que tiene un grupo carboxilo y un grupo amino en una molécula es glicina o alanina, dicho compuesto orgánico que tiene un grupo carboxilo y dos grupos amino en una molécula es asparagina, dicho compuesto orgánico que tiene dos grupos carboxilo y un grupo amino en una molécula es ácido aspártico o ácido glutámico, dicho compuesto orgánico que tiene dos grupos carboxilo y un grupo hidroxilo en una molécula es ácido málico, y dicho compuesto orgánico que tiene dos grupos ácido fosfónico y un grupo hidroxilo en una molécula es ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico.

6. La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicho compuesto orgánico que tiene de dos a tres grupos carboxilo en una molécula es ácido oxálico, y dicho alcohol que tiene de dos a tres grupos hidroxilo en una molécula es glicerina.

7. La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho compuesto de titanio soluble en agua es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en sulfato de titanio, oxisulfato de titanio, sulfato de amonio y titanio, nitrato de titanio, oxinitrato de titanio y nitrato de amonio y titanio.

8. La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dicho compuesto de circonio soluble en agua es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en sulfato de circonio, oxisulfato de circonio, sulfato de amonio y circonio, nitrato de circonio, oxinitrato de circonio, nitrato de amonio y circonio, acetato de circonio, lactato de circonio, cloruro de circonio y carbonato de amonio y circonio.

9. La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que además comprende iones metálicos (C) de al menos un metal seleccionado entre el grupo que consiste en aluminio, cinc, magnesio, calcio, cobre, estaño, hierro, níquel, cobalto, manganeso, indio, itrio, teluro, cerio y lantano.

10. La solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que además comprende al menos un compuesto de silicio (D) seleccionado entre el grupo que consiste en agentes de acoplamiento de silano y sílices coloidales, en una cantidad de 0,02 a 20 mmol/l.

- 5 11. Un método de tratamiento de superficie metálica que comprende una etapa de:
usar la solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para llevar a cabo un tratamiento de superficie sobre una superficie de una estructura construida con al menos una placa metálica seleccionada entre el grupo que consiste en placas de acero laminado en frío; placas de aluminio y placas de aleación de aluminio; placas de cinc y placas de aleación de cinc; y placas de acero galvanizado y placas de acero galvanizado aleado, para formar de ese modo una película de conversión química en la superficie.
- 10 12. Un método de tratamiento de superficie metálica que comprende una etapa de:
usar la solución de tratamiento de superficies metálicas por conversión química de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 para llevar a cabo electrólisis sobre una superficie de una estructura construida con al menos una placa metálica seleccionada entre el grupo que consiste en placas de acero laminado en frío; placas de aluminio y placas de aleación de aluminio; placas de cinc y placas de aleación de cinc; y placas de acero galvanizado y placas de acero galvanizado aleado, con la placa de metal sirviendo como cátodo, para formar de ese modo una película de conversión química en la superficie.
- 15 13. Un método de revestimiento de superficie metálica que comprende una etapa de:
llevar a cabo al menos un proceso de revestimiento seleccionado entre el grupo que consiste en electrodeposición, revestimiento mediante polvo y revestimiento mediante disolvente sobre una película de conversión química de una estructura tal como se trata con el método de tratamiento de superficie metálica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12.
- 20