

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 898**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/36** (2006.01)

**C23C 22/34** (2006.01)

**C23C 22/42** (2006.01)

**C23C 22/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.06.2011 PCT/JP2011/063163**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2011 WO11155538**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.06.2011 E 11792495 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019 EP 2581471**

54 Título: **Agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica**

30 Prioridad:

**08.06.2011 JP 2011128002**  
**09.06.2010 JP 2010132006**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.07.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MIURA, YUSUKE y**  
**SHIMAKURA, TOSHIKI**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 773 898 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica, que sustancialmente no contiene resina orgánica, que puede ser aplicado a la prevención de óxido primario de un material metálico, tal como material de lámina de acero galvanizada, un material de lámina de acero y un material de aluminio.

Técnica base

10 Un material metálico, tal como un material de lámina de acero galvanizada, un material de lámina de acero y un material de aluminio, es corroído a través de la oxidación con oxígeno y humedad en el aire, y los iones o similares contenidos en la humedad. Como una medida para prevenir la corrosión, existe un método de formación de una película de cromato, poniendo la superficie metálica en contacto con una solución de tratamiento que contiene cromo, tal como cromato crómico y cromato fosfórico. La película formada por el tratamiento con cromato es excelente en resistencia a la corrosión y adhesividad a una película de pintura, pero tiene como problema que la  
15 solución de tratamiento contiene por ello cromo hexavalente peligroso, lo cual incrementa el tiempo y trabajo y el coste para la disposición de la solución de tratamiento. Además, la película formada por el tratamiento contiene cromo hexavalente, y así tiende a evitarse su uso.

20 De acuerdo con ello, ha habido propuestas de una composición acuosa líquida para el tratamiento de la superficie metálica y un agente de tratamiento de conversión química, que tiene resistencia a la corrosión equivalente a un recubrimiento de conversión química convencional de cromato y no contiene cromato (véanse por ejemplo los Documentos 1 y 2 de Patente).

25 La composición líquida acuosa del Documento 1 de Patente contiene agua, (A) un componente que contiene un anión ácido fluorometálico en una cantidad de 0.010 mol/kg o más, (B) un componente que contiene un catión divalente o tetravalente seleccionado del grupo que consiste en cobalto, magnesio, manganeso, zinc, níquel, estaño, cobre, zirconio, hierro y estroncio, (C) un componente que contiene por lo menos un anión seleccionado de un oxianión inorgánico que contiene fósforo y un anión orgánico de ácido fosfónico en una cantidad de 0.015 mol/kg o más en términos de fósforo, (D) un componente que contiene por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un polímero orgánico soluble en agua, un polímero orgánico dispersable en agua y una resina que forma polímero en una cantidad de 0.10% o más, y (E) un componente ácido.

30 El agente de tratamiento de conversión química del Documento 2 de Patente contiene zirconio, flúor y un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino, en el cual el contenido de zirconio en el agente de tratamiento de conversión química es de 100 a 700 ppm en términos de metal, y la relación molar de flúor a zirconio es de 3.5 a 7.0.

35 Ha habido una propuesta de un agente de tratamiento de conversión química que tiene resistencia a la corrosión equivalente a un recubrimiento de conversión química convencional de cromato y no contiene cromato y resina (véase por ejemplo, Documento 3 de Patente).

El agente de tratamiento de conversión química del Documento 3 de Patente contiene como componentes esenciales por lo menos un miembro seleccionado del grupo consistente en zirconio, titanio y hafnio, y flúor, en el cual la concentración de flúor es 10% o menos en términos de relación del elemento.

40 El documento 4 suministra un material metálico que tiene una capa de recubrimiento que es pequeña en carga ambiental y es resistente a la corrosión, y mejora la adhesión en el caso de formación de una capa de recubrimiento a base de resina orgánica. El material metálico recubierto con (hidro)óxido metálico tiene una película consistente en uno o ambos de los óxidos o hidróxidos de dos a cuatro elementos metálicos seleccionados de los siguientes grupos (a) a(c) y contienen uno o más de los elementos metálicos seleccionados del por lo menos grupo (a), en el que el grupo (a) incluye Ti, Zr, Hf, el grupo (b) incluye V, Nb, Ta, y el grupo (c) incluye Si.

45 El documento 5 se refiere a un agente para el tratamiento de superficie metálica, que de manera característica contiene (A) por lo menos un compuesto de vanadio y (B) por lo menos un compuesto metálico que contiene por lo menos un metal seleccionado del grupo que consiste en zirconio, titanio, molibdeno, tungsteno, manganeso, y cerio, no contiene cromo y que puede ser usado para impartir buena resistencia a la corrosión y resistencia alcalina a los metales.

50 El documento 6 se refiere a un recubrimiento protector delgado uniforme, con buena apariencia, propiedades anticorrosión y propiedades de adhesión, que es suministrado mediante el uso de una composición de tratamiento superficial para aluminio, y sus aleaciones comprenden por lo menos un tipo de ácido fosfórico, ácido fosfórico

condensado o sal de estos ácidos, por lo menos un tipo de sal de zirconio o sal de titanio y flúor efectivo, que comprende además por lo menos un tipo de ácido fosforoso, ácido hipofosforoso o sales de estos ácidos.

Documentos relacionados de la técnica

Documentos de Patente

- 5 Documento 1 de Patente: JP-A-7-145486
- Documento 2 de Patente: WO2006/118218
- Documento 3 de Patente: JP-A-2009-185392
- Documento 4 de Patente: JP-A-2009 299145
- Documento 5 de Patente: US-A-2003/0209293

- 10 Documento 6 de patente: EP-A-774 535

Resumen de la invención

Problemas que deben ser resueltos por la invención

15 Sin embargo, la composición líquida acuosa divulgada en el Documento 1 de Patente contiene una resina orgánica, tal como un polímero orgánico soluble, un polímero orgánico dispersable en agua o una resina que forma polímero, y el agente de tratamiento de conversión química divulgado en el Documento 2 de Patente contiene una resina orgánica formada a través de la hidrólisis y deshidratación condensación de un agente de acoplamiento de silano que contiene grupo amino. De acuerdo con ello, miembros expuestos al exterior (tal como techo) pueden sufrir un problema en resistencia al clima y aparatos eléctricos domésticos pueden sufrir un problema en resistencia a la corrosión, en algunos casos. Estos problemas pueden ocurrir debido al uso del componente de resina y pueden ser resueltos usando materiales inorgánicos para los componentes.

20 Dependiendo de los propósitos y procesos para un material metálico, tal como un material de lámina de acero galvanizada, un material de lámina de acero y un material de aluminio, hay casos en los que en el procesamiento se usa un aceite lubricante, y se combinan un miembro al que se ha aplicado conversión química y miembro al que no se ha aplicado conversión química, y entonces se aplica nuevamente tratamiento de conversión química. En estos casos, el miembro al que se ha aplicado ya tratamiento de conversión química, es sometido a desengrasado alcalino.

25 En el caso en que un miembro es tratado con un agente de tratamiento de conversión química convencional que no contiene resina orgánica, tal como el agente de tratamiento de conversión química divulgado en el Documento 3 de Patente, el recubrimiento de conversión química del miembro al que se ha aplicado tratamiento de conversión química permanece después deteriorado por el desengrasado alcalino, lo cual puede causar insuficiente resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino.

30 No se ha conocido un agente de tratamiento de superficie que forme una película de recubrimiento de conversión química libre de cromo, excelente en adhesividad a la superficie metálica, resistencia a la corrosión, y resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino, y excelente en adhesividad a una película de pintura formada sobre la película de recubrimiento de conversión química.

35 Bajo las circunstancias, un objeto de la presente invención es suministrar un agente inorgánico libre de cromo para el tratamiento de superficie, que forme una película de recubrimiento de conversión química libre de cromo, con excelente adhesividad a la superficie metálica, resistencia a la corrosión y resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino, y excelente adhesividad a una película de pintura formada sobre la película de recubrimiento de conversión química, excelente prevención del óxido primario de un material metálico, tal como un material de lámina de acero galvanizada, un material de lámina de acero y un material de aluminio.

Medios para resolver los problemas

40 Como un resultado de investigaciones serias realizadas para lograr el objetivo, se ha encontrado que puede obtenerse una película de recubrimiento de conversión química que tiene excelente resistencia a la corrosión y resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino y suministra elevada adhesividad a una película de pintura formada sobre la película, mediante tratamiento de una superficie de un material metálico con un anión particular y la reacción del anión con un catión particular. La presente invención ha sido completada sobre la base del conocimiento. La presente invención suministra lo siguiente.

(1) Un agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica que comprende

un compuesto X que contiene un metal X<sup>1</sup> y tiene una estructura representada por X<sup>1</sup>=O, especies iónicas del cual que contienen el metal X<sup>1</sup> se convierten en cationes en una solución acuosa, y

un compuesto Y que contiene un metal Y<sup>1</sup>, especies iónicas del cual que contienen el metal Y<sup>1</sup> se convierten en aniones en una solución acuosa,

un contenido total del compuesto X que es de 0.01 a 10 % en masa,

un contenido total del compuesto Y que es de 0.01 a 10 % en masa,

una relación molar del metal X<sup>1</sup> en el catión y el metal Y<sup>1</sup> en el anión ((metal X<sup>1</sup>)/(metal Y<sup>1</sup>)) que es de 0.1 a 5,

en el que el metal X<sup>1</sup> es Zr,

en el que el metal Y<sup>1</sup> es por lo menos un miembro seleccionado del grupo consistente en Ti, Zr, y Si, y el compuesto

X es uno de sulfato de zirconilo, nitrato de zirconilo y acetato de zirconilo y el compuesto Y es uno de ácido fluorotitanico, ácido fluorozirconico, ácido silicofluórico y sales de ellos, y el agente para el tratamiento de superficie metálica comprende por lo menos un compuesto que contiene fósforo, seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico condensado, ácido fosfónico y un derivado de uno cualquiera de ellos, en

una cantidad de 0.01 a 10 % en masa y que sustancialmente no contiene resina orgánica.

(2) el agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de acuerdo con el aspecto 1, que además comprende por lo menos un compuesto de vanadio, en una cantidad desde 0.01 a 5 % en masa.

(3) el agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de acuerdo con el aspecto 2, en el que el compuesto de vanadio es seleccionado del grupo que consiste en ácido vanádico y una sal de él.

## 20 Ventajas de la invención

De acuerdo con la presente invención, se suministra agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficies tal que forma una película de recubrimiento de conversión química libre de cromo, excelente en adhesividad a la superficie metálica, resistencia a la corrosión y resistencia a la corrosión después del

desengrasado, y excelente en adhesividad a una película de pintura formada sobre la película de recubrimiento de conversión química, en la prevención de óxido primario de un material metálico, tal como un material de lámina de

acero galvanizada, un material de lámina de acero y un material de aluminio.

## Realizaciones para llevar a cabo la invención

El agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica contiene un compuesto X que contiene un metal X<sup>1</sup>, especies iónicas del cual que contienen el metal X<sup>1</sup> se convierten en cationes en una solución acuosa, y

un compuesto Y que contiene un metal Y<sup>1</sup>, especies iónicas del cual que contienen el metal Y<sup>1</sup> se convierten en aniones en una solución acuosa, y sustancialmente no contiene resina orgánica.

Se considera que el anión (que contiene el metal Y<sup>1</sup>) formado a partir del compuesto Y, ataca una superficie de un material metálico, incrementando con ello el pH en la vecindad de la superficie, y el anión reacciona con el catión

(que contiene el metal X<sup>1</sup>) formado a partir del compuesto X para depositar sobre la superficie, formando de ese modo una película que es excelente en resistencia a la corrosión y resistencia a la corrosión después del

desengrasado alcalino y tiene elevada adhesividad al material metálico.

Sustancialmente el agente de tratamiento no contiene resina orgánica y así puede ser suprimido, en deterioro de la resistencia al clima y la resistencia a la corrosión debida al uso de un componente de resina.

El contenido total del compuesto X es de 0.01 a 10% en masa, preferiblemente de 0.2 a 8% en masa, y más preferiblemente de 0.5 a 5% en masa. Cuando el contenido total del compuesto X es menor que 0.01% en masa, la

resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino pueden no ser impartidas suficientemente. Cuando el contenido total del compuesto X excede 10% en masa, pueden deteriorarse

particularmente la resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino.

El contenido total del compuesto Y es de 0.01 a 10% en masa, preferiblemente de 0.1 a 8.5% en masa, y más preferiblemente de 0.3 a 7% en masa.

Cuando el contenido total del compuesto Y es menor que 0.01% en masa, la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino pueden no ser suficientemente impartidas. Cuando el

contenido total del compuesto Y excede 10% en masa, la resistencia a la corrosión después de desengrasado alcalino puede deteriorarse particularmente.

El término "contenido total" para el compuesto X y el compuesto Y indica el contenido del compuesto X cuando se usa sólo una clase del compuesto X, y el total de los contenidos de los compuestos X cuando se usan varios

compuestos X, y de modo similar indica el contenido del compuesto Y cuando se usa sólo una clase del compuesto

Y, y el total de los contenidos de los compuestos Y, cuando se usan varios compuestos Y.

El límite inferior de la relación molar del metal X<sup>1</sup> en el catión y el metal Y<sup>1</sup> en el anión ((metal X<sup>1</sup>)/(metal Y<sup>1</sup>)) es 0.1, y el límite superior de la relación molar es 5. Cuando la relación molar es menor que 0.1 o excede 5, no puede formarse una excelente película, debido al deterioro en el balance cuantitativo entre el anión y el catión, y pueden ser insuficientes la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino. El límite inferior es más preferiblemente 0.2, y más preferiblemente 0.5. El límite superior es más preferiblemente 3.5, y aún más preferiblemente 2.

El metal X<sup>1</sup> es Zr.

El metal Y<sup>1</sup> es por lo menos un miembro seleccionado del grupo consistente en Ti, Zr y Si.

10 El compuesto Y contiene flúor en consideración a la capacidad de ataque mencionada anteriormente.

El compuesto Y contiene flúor, así, puede ocurrir el ataque sobre la superficie del metal, formando de ese modo una película que es excelente en resistencia a la corrosión y resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino y tiene elevada adhesividad al material metálico.

15 La combinación del compuesto X y el compuesto Y es una combinación en la cual el compuesto X es uno de sulfato de zirconilo, nitrato de zirconilo y acetato de zirconilo, y el compuesto Y es uno de ácido fluorozircónico y una sal de él. El uso de la combinación mejora la propiedad de entrecruzamiento sobre la formación de la película, formando de ese modo una película que además es excelente en resistencia a la corrosión y resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino.

20 Sustancialmente el agente para el tratamiento de superficie metálica de la presente invención no contiene resina orgánica para la formación de una película. La resina orgánica mencionada en esta memoria indica un polímero formado a partir de un componente de monómero, a través de policondensación. Ejemplos del componente de monómero incluyen un compuesto que tiene un grupo enlace doble con insaturación etilénica y un compuesto que tiene grupo funcional con varias posibilidades de entrecruzamiento plural (tal como un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo isocianato, un grupo amino y un grupo hidroxilo). Ejemplos de la resina orgánica incluyen una resina de poliolefina, una resina de poliuretano, una resina de poliéster, una resina acrílica, una resina epoxi, una resina alquídica y un producto de condensación hidrolítica de un agente de acoplamiento de silano. La expresión "que sustancialmente no contiene resina orgánica para formación de una película" indica que el contenido de la resina orgánica para la formación de película, presente en el agente para el tratamiento de superficie metálica es menor que 50 ppm. Cuando el contenido de la resina orgánica para la formación de película presente en el agente para el tratamiento de superficie metálica es menor que 50 ppm, la cantidad de resina orgánica en la película es suficientemente pequeña, lo cual previene la ocurrencia de problemas en resistencia al clima y similares.

35 El agente para el tratamiento de superficie metálica de la presente invención no solamente no contiene sustancialmente compuesto con cromo hexavalente, sino que tampoco contiene sustancialmente compuesto que tiene cromo trivalente, en vista del ambiente y la inocuidad. la expresión "que sustancialmente no contiene compuesto que tiene cromo" indica que el contenido de cromo metálico derivado del compuesto de cromo en el agente para el tratamiento de superficie metálica, es menor que 1 ppm.

40 El agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de la presente invención contiene por lo menos un compuesto que contiene fósforo seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico condensado, ácido fosfónico, y un derivado de uno cualquiera de ellos, en una cantidad desde 0.01 a 10% en masa, y preferiblemente en una cantidad desde 0.3 a 6% en masa. El compuesto que contiene fósforo está presente en una cantidad desde 0.01 a 10% en masa, así pueden mejorarse la resistencia a la corrosión, la adhesividad al material metálico y la adhesividad a la película de pintura.

45 Ejemplos de compuestos que contienen fósforo incluyen un compuesto de ácido fosfónico, tal como ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico, ácido etilendiaminotetrametilfosfónico, ácido aminotrimetilfosfónico, ácido fenilfosfónico y ácido octilfosfónico, y una sal de ellos, un compuesto de ácido fosfórico, tal como ácido fosfórico y ácido fosforoso y una sal de ellos, y un ácido fosfórico condensado, tal como ácido pirofosfórico y ácido tripolifosfórico, y una sal de ellos. El compuesto que contiene fósforo es preferiblemente ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico o ácido aminotrimetilfosfónico.

50 El agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de la presente invención contiene preferiblemente por lo menos un compuesto de vanadio en una cantidad desde 0.01 a 5% en masa, y más preferiblemente de 0.1 a 3% en masa. Cuando está presente por lo menos un compuesto de vanadio en una cantidad desde 0.01 a 5% en masa, pueden mejorarse la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino.

El compuesto de vanadio usado puede ser un compuesto que tiene vanadio con un número de oxidación de 5. Ejemplos específicos de ellos incluyen ácido metavanádico y una sal de él, óxido de vanadio, tricloruro de vanadio, oxitricloruro de vanadio, acetilacetato de vanadio, oxiacetilacetato de vanadio, sulfato de vanadilo, sulfato de vanadio, nitrato de vanadio, fosfato de vanadio, acetato de vanadio y bifosfato de vanadio.

- 5 Entre estos, el ácido vanádico, que es un oxoácido, tiene la propiedad de formación de un poliácido mediante autocondensación, y contribuye a la formación de película, formando de ese modo una película que tiene mejor resistencia a la corrosión y resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino. Desde este punto de vista, el compuesto de vanadio es seleccionado preferiblemente de ácido vanádico y una sal de él.

- 10 El agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de la presente invención puede contener además, dependiendo de la necesidad, un agente espesante, un agente de nivelación, un agente para mejorar la humectabilidad, un tensioactivo, una espumante, un alcohol soluble en agua, un solvente de cellosolve y similares.

- 15 El agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de la presente invención puede ser producido mediante mezcla en agua de las cantidades prescritas de por lo menos el compuesto X y el compuesto Y, a los que se refiere la presente invención. El agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de la presente invención tiene preferiblemente una concentración de sólidos de 0.1 a 20% en masa, y más preferiblemente de 1 a 15% en masa.

- 20 El tratamiento de superficie (conversión química) con el agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de la presente invención puede ser ejecutado de la siguiente manera. En la siguiente descripción, se describirá en primer lugar un uso ordinario (propósito), y entonces se describirá un método de aplicación a un uso particular (tal como un agente para prevención de óxido primario y un agente de pretratamiento para la pintura para una lámina de acero PCM (metal con recubrimiento previo)).

- 25 Mientras el pretratamiento del tratamiento de conversión química de acuerdo con la presente invención no está limitado en particular, en general se ejecuta un tratamiento de desengrasado con un líquido alcalino de desengrasado, lavado con agua caliente, lavado con solvente o similares, para retirar aceite y contaminación unida al material metálico, y entonces se ejecuta acondicionamiento de la superficie, dependiendo de la necesidad, con un ácido, un álcali o similar. En este caso, la superficie del material metálico es lavada es preferiblemente con agua después del tratamiento, para retirar tanto como sea posible el líquido de desengrasado o similar, de la superficie.

- 30 El tratamiento de conversión química de acuerdo con la presente invención es ejecutado de manera que el agente de tratamiento de conversión de superficie de la presente invención es aplicado en forma de una película sobre la superficie del material metálico, tal como un material de lámina de acero galvanizada, un material de lámina de acero y un material de aluminio, mediante tal método como un método de recubrimiento con rodillo, un método de atomización con aire, un método de atomización sin aire, un método de inmersión, un método de recubrimiento con giro, un método de recubrimiento en flujo, un método de recubrimiento de cortina o un método de recubrimiento en flujo, y entonces es secado para formar una película de recubrimiento de conversión química. La temperatura de tratamiento en este momento está preferiblemente en un intervalo de 5 a 60°C, y el tiempo de tratamiento es preferiblemente de aproximadamente 1 a 300 segundos. Cuando la temperatura de tratamiento y el tiempo de tratamiento están en los intervalos, puede formarse de manera favorable una película deseada, con ventajas económicas. La temperatura de tratamiento es más preferiblemente de 10 a 40°C, y el tiempo de tratamiento es más preferiblemente de 5 a 60 segundos. Ejemplos del material metálico al cual se aplica el tratamiento de conversión química, incluye tal material metálico como un material de lámina de acero galvanizada, un material de lámina de acero y un material de aluminio.

- 45 El material metálico, tal como un material de lámina de acero galvanizada, un material de lámina de acero y un material de aluminio, pueden ser aplicados por ejemplo, a un artículo moldeado, tal como un cuerpo de automóvil, una parte de automóvil, un material de construcción, tal como un material de techo, un material de pared exterior, un soporte para un invernadero plástico, un electrodoméstico y una parte de él, una baranda, una pared de aislamiento del sonido, una bobina en lámina de acero usada para un producto geotécnico, tal como un canal de drenaje, y un producto de fundición. En el caso en que un material metálico, tal como un material de lámina de acero galvanizada, un material de lámina de acero y un material de aluminio, sea moldeado después de la formación de la película de recubrimiento de conversión química, puede aplicársele un aceite lubricante, y en este caso puede aplicarse un tratamiento de desengrasado con un líquido alcalino de desengrasado, a continuación del proceso de moldeo, de una manera similar al pretratamiento. El miembro desengrasado puede ser usado como está o después del recubrimiento.

- 50 No necesariamente el proceso de secado requiere calentamiento y puede ser ejecutado mediante secado al aire o retiro físico, tal como secado al aire o soplando aire, y puede ejecutarse secado por calor para mejorar la propiedad de formación de película y la adhesividad a la superficie metálica. La temperatura en este caso es preferiblemente de 30 a 250°C, y más preferiblemente de 40 a 200°C.

El peso del recubrimiento de la película de recubrimiento de conversión química así formado es preferiblemente de 0.001 a 1 g/m<sup>2</sup>, y más preferiblemente de 0.02 a 0.5 g/m<sup>2</sup>, después del secado. Cuando el peso del recubrimiento es de 0.001 a 1 g/m<sup>2</sup>, puede mantenerse suficiente resistencia a la corrosión y adhesividad a una película de pintura, y puede prevenirse que se rompa la película de recubrimiento de conversión química.

- 5 La película de recubrimiento de conversión química así formada tiene excelente resistencia a la corrosión, tanto antes como después del desengrasado alcalino, y tiene buena adhesividad a una película de pintura formada sobre la película de recubrimiento de conversión química.

10 En el paso subsiguiente, puede formarse una película de pintura formada de una pintura o laca o similar, mediante un método conocido, sobre la película de recubrimiento de conversión química así formada, protegiendo de ese modo de manera más efectiva la superficie del material metálico (miembro) que debe ser protegido.

El espesor de la película de pintura así formada es preferiblemente de 0.3 a 50 µm, después del secado.

Se describirá un método de aplicación del agente para el tratamiento de superficie metálica para un propósito particular (tal como un agente de prevención de óxido primario y un agente de pretratamiento para la pintura para una lámina PCM de acero inoxidable).

- 15 En la siguiente descripción se presenta un ejemplo en el que el agente para el tratamiento de superficie metálica es aplicado a una lámina metálica más preferida, pero el agente para el tratamiento de superficie metálica no es aplicable solamente a la lámina metálica, y la presente invención no está limitada a la siguiente descripción. Los valores numéricos específicos descritos abajo pueden ser aplicados a cualquier lámina metálica a la cual es aplicable el agente para el tratamiento de superficie metálica.

- 20 En esta memoria el término "lámina PCM de acero" es una lámina de acero que ha sido recubierta previamente, y puede ser procesada y fabricada para formar un producto final.

25 En el caso en que el agente para el tratamiento de superficie metálica de la presente invención sea usado como un agente de prevención del óxido primario, para un material de lámina de acero galvanizada, una lámina de acero laminada con aluminio o una lámina de aluminio, el peso de recubrimiento de la película química (es decir la película formada con el agente para el tratamiento de superficie metálica de la presente invención) es preferiblemente de 0.001 a 0.7 g/m<sup>2</sup> después del secado, para asegurar la suficiente resistencia a la corrosión y la adhesividad entre el sustrato metálico y la película de pintura. El proceso para la formación de la película puede ser aquel que ha sido descrito.

30 Se describirá el caso en el que el agente para el tratamiento de superficie metálica de la presente invención es usado como un agente de pretratamiento para la pintura de una lámina PCM de acero de una lámina de acero galvanizada, una lámina de acero recubierta con aluminio o una lámina de aluminio.

35 Una lámina PCM de acero tiene una película de pintura de la que se requiere que tenga adhesividad de proceso capaz de resistir procesamiento posterior severo, tal como flexión y tracción. De acuerdo con ello, sobre una lámina de acero se forma una película de tratamiento base con el agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica (es decir el agente de pretratamiento para pintura para una lámina PCM de acero) de la presente invención. La película imparte excelente adhesividad de proceso a la película de pintura, mediante unión de las capas superiores (es decir la capa PCM base y la película de pintura superior) a la superficie metálica, que exhibe con dificultad suficiente adhesividad. El proceso para la formación de la película puede ser aquel que ha sido descrito.

40 El material metálico puede ser tal material metálico que ha sido sometido a otro tratamiento de conversión química, antes de ejecutar el tratamiento de conversión química con el agente para el tratamiento de superficie metálica de la presente invención. En el caso en que se use un material metálico que ha sido sometido a otro tratamiento de conversión química, el peso total de recubrimiento de la película de recubrimiento de conversión química que se ha formado y la película de recubrimiento de conversión química formada con el agente para el tratamiento de superficie metálica de la presente invención, es preferiblemente de 0.02 a 0.5 g/m<sup>2</sup> después del secado, para asegurar la suficiente resistencia a la corrosión y la adhesividad entre el sustrato metálico y la película de pintura.

45 La pintura PCM base para la formación de la capa PCM base no está particularmente limitada, y puede usarse cualquier base para prevenir la oxidación que esté libre de un pigmento de cromato, presente en la base (es decir una base de no cromato). El espesor de la película de pintura de la base es preferiblemente de 1 a 20 µm en términos de espesor seco, para asegurar la resistencia a la corrosión y la adhesividad de proceso. La condición de horneado de la base de no cromato es preferiblemente de 100 a 250°C.

La pintura PCM de recubrimiento superior para la formación de una película de pintura de recubrimiento superior suministrada sobre la capa PCM base no está particularmente limitada, y puede usarse cualquier pintura de recubrimiento superior ordinaria. El espesor de la película de pintura de la pintura de recubrimiento superior es preferiblemente de 1 a 30  $\mu\text{m}$  en términos de espesor seco, para asegurar la resistencia a la corrosión y adhesividad del proceso. Los métodos de recubrimiento de la base de no cromato y la pintura de recubrimiento superior no están limitados en particular, y puede emplearse un método de inmersión, un método de atomización, un método de recubrimiento con rodillo, un método de recubrimiento de cortina, un método de atomización con aire, un método de atomización sin aire y similares, los cuales son empleados ordinariamente.

### Ejemplo

La presente invención será descrita en más detalle con referencia a los ejemplos abajo, pero la presente invención no está limitada a los ejemplos. Los ejemplos 1 a 13, 16 a 22, 30, 32, 38 a 42, 44 a 48 así como 50 a 56 no están de acuerdo con la invención y son así mirados como ejemplos comparativos.

### Ejemplos 1 a 12 y 44 a 46 y Ejemplos 3 a 8, 10 y 11 comparativos

Se añadieron el compuesto X y el compuesto Y a agua en las cantidades prescritas mostradas en las Tablas 1-1, 1-3 y 1-4 para hacer una cantidad total de 1,000 partes en masa, preparando de este modo los agentes para tratamiento de superficie metálica. La concentración de sólidos y las relaciones molares ((metal  $X^1$ )/(metal  $Y^1$ )) del metal ( $X^1$ ) en las especies iónicas del catión del compuesto X y el metal ( $Y^1$ ) en las especies iónicas del anión del compuesto Y de los agentes para tratamiento de superficie metálica son mostradas también en las Tablas 1-1, 1-3 y 1-4.

### Ejemplos 13 a 19 y 47 a 49

Se añadieron el compuesto X, el compuesto Y y el compuesto que contiene fósforo a agua en las cantidades prescritas mostradas en las Tablas 1-1 y 1-3 para hacer una cantidad total de 1,000 partes en masa, preparando de este modo los agentes para tratamiento de superficie metálica. La concentración de sólidos y las relaciones molares ((metal  $X^1$ )/(metal  $Y^1$ )) del metal ( $X^1$ ) en las especies iónicas del catión del compuesto X y el metal ( $Y^1$ ) en las especies iónicas del anión del compuesto Y de los agentes para tratamiento de superficie metálica, son mostradas también en las Tablas 1-1 y 1-3.

### Ejemplos 20, 21 y 50

Se añadieron el compuesto X, el compuesto Y y el compuesto de vanadio a agua en las cantidades prescritas mostradas en las Tablas 1-1 y 1-3 para hacer una cantidad total de 1,000 partes en masa, preparando de este modo los agentes para tratamiento de superficie metálica. La concentración de sólidos y las relaciones molares ((metal  $X^1$ )/(metal  $Y^1$ )) del metal ( $X^1$ ) en las especies iónicas del catión del compuesto X y el metal ( $Y^1$ ) en las especies iónicas del anión del compuesto Y de los agentes para tratamiento de superficie metálica, son mostradas también en las Tablas 1-1 y 1-3.

### Ejemplos 22 a 43 y 51 a 56

Se añadieron el compuesto X, el compuesto Y, el compuesto que contiene fósforo y el compuesto de vanadio a agua en las cantidades prescritas mostradas en las Tablas 1-1, 1-2 y 1-3 para hacer una cantidad total de 1,000 partes en masa, preparando de este modo los agentes para tratamiento de superficie metálica. La concentración de sólidos y las relaciones molares ((metal  $X^1$ )/(metal  $Y^1$ )) del metal ( $X^1$ ) en las especies iónicas del catión del compuesto X y el metal ( $Y^1$ ) en las especies iónicas del anión del compuesto Y de los agentes para tratamiento de superficie metálica son mostradas también en las Tablas 1-1, 1-2 y 1-3. En el Ejemplo 32, se preparó el compuesto Y con 9.3 partes en masa de acetato de zirconilo y 7.1 partes en masa de fluoruro ácido de amonio, y en el Ejemplo 40, se preparó el compuesto Y con 10.2 partes en masa de carbonato de zirconilo y amonio y 6.5 partes en masa de fluoruro ácido de amonio. En los Ejemplos 22 a 24 y 26 a 42, se preparó el compuesto Y mediante combinación de dos clases del compuesto que contiene fósforo, mostrados en las Tablas 1-1, 1-2 y 1-3 en las cantidades mostradas en las Tablas 1-1, 1-2 y 1-3.

### Ejemplo 1 comparativo

Se añadieron 100 partes en masa de fluorozirconato de amonio como el compuesto Y a agua para hacer una cantidad total de 1,000 partes en masa, preparando de este modo los agentes para tratamiento de superficie metálica. El agente para tratamiento de superficie metálica tenía una concentración de sólidos de 10% en masa.

### Ejemplo 2 comparativo

Se añadieron 100 partes en masa de sulfato de zirconilo como el compuesto X a agua para hacer una cantidad total

de 1,000 partes en masa, preparando de este modo los agentes para tratamiento de superficie metálica. El agente para tratamiento de superficie metálica tenía una concentración de sólidos de 10% en masa.

**Ejemplo 9 comparativo**

5 Se añadieron 1.4 partes en masa de nitrato de zirconilo como el compuesto X, y 30 partes en masa de fluorotitanato de amonio, 36 partes en masa de ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, 8 partes en masa de dihidrogenofosfato de amonio y 19 partes en masa de metavanadato de amonio como el compuesto Y a agua para hacer una cantidad total de 1,000 partes en masa, preparando de este modo los agentes para tratamiento de superficie metálica. El agente para tratamiento de superficie metálica tenía una concentración de sólidos de 9.4% en masa. La relación molar ((metal X<sup>1</sup>)/(metal Y<sup>1</sup>)) de Zr (X<sup>1</sup>) en las especies iónicas del catión del compuesto X y Ti (Y<sup>1</sup>) en las especies iónicas del anión del compuesto Y del agente para el tratamiento de superficie metálica fue de 0.04.

**Ejemplo 12 comparativo**

15 Se añadieron 5.9 partes en masa de sulfato de zirconilo como el compuesto X, y 0.1 parte en masa de fluorozirconato de amonio, 6.7 partes en masa de ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, 1.5 partes en masa de dihidrogenofosfato de amonio y 3.6 partes en masa de metavanadato de amonio como el compuesto Y a agua para hacer una cantidad total de 1,000 partes en masa, preparando de este modo los agentes para tratamiento de superficie metálica. El agente para tratamiento de superficie metálica tenía una concentración de sólidos de 1.8% en masa. La relación molar ((metal X<sup>1</sup>)/(metal Y<sup>1</sup>)) de Zr (X<sup>1</sup>) en las especies iónicas del catión del compuesto X y Ti (Y<sup>1</sup>) en las especies iónicas del anión del compuesto Y del agente para el tratamiento de superficie metálica fue de 70.03.

20

Tabla 1-1

	Compuesto X		Compuesto Y		((metal X <sup>1</sup> )/(metal Y <sup>1</sup> )) (relación molar)	Compuesto que contiene fósforo		Compuesto de vanadio		Contenido total de sólidos (% en masa)
	Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)		Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)	
Ejemplo 1	1	6.1	1	8.9	0.29	-	-	-	-	15
Ejemplo 2	2	2.2	2	8.0	0.28	-	-	-	-	10
Ejemplo 3	4	3.3	2	6.7	0.53	-	-	-	-	10
Ejemplo 4	5	6.3	2	3.0	2.49	-	-	-	-	9
Ejemplo 5	2	4.9	2	7.1	0.69	-	-	-	-	12
Ejemplo 6	6	6.5	1	1.7	3.34	-	-	-	-	8
Ejemplo 7	4	2.8	2	4.2	0.71	-	-	-	-	7
Ejemplo 8	5	3.1	2	3.9	0.94	-	-	-	-	7
Ejemplo 9	6	9.7	3	1.3	4.79	-	-	-	-	11

ES 2 773 898 T3

	Compuesto X		Compuesto Y		((metal X <sup>1</sup> )/(metal Y <sup>1</sup> )) (relación molar)	Compuesto que contiene fósforo		Compuesto de vanadio		Contenido total de sólidos (% en masa)
	Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)		Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)	
Ejemplo 10	8	7.2	4	0.9	1.52	-	-	-	-	8
Ejemplo 11	9	7.0	5	8.0	1.05	-	-	-	-	15
Ejemplo 12	6	9.5	8	0.8	4.62	-	-	-	-	10
Ejemplo 13	1	5.0	1	6.5	0.33	1	2.5	-	-	14
Ejemplo 14	4	3.4	2	3.6	1.01	2	3.0	-	-	10
Ejemplo 15	6	3.8	2	5.6	0.71	4	5.6	-	-	15
Ejemplo 16	8	3.6	4	0.8	0.81	6	3.4	-	-	8
Ejemplo 17	9	2.6	5	3.7	0.85	5	3.7	-	-	10
Ejemplo 18	5	3.2	2	6.0	0.63	8	2.8	-	-	12
Ejemplo 19	4	4.8	1	4.5	0.93	7	3.0	-	-	12
Ejemplo 20	5	0.83	2	1.2	0.82	-	-	1	0.54	3
Ejemplo 21	5	1.0	2	0.53	2.24	-	-	2	1.3	3
Ejemplo 22	1	2.2	1	3.2	0.29	5	2.4	1	1.5	10
						10	0.78			
Ejemplo 23	4	0.68	2	1.0	0.73	2	0.76	1	0.46	3
						9	0.25			
Ejemplo 24	5	0.42	2	0.32	1.56	1	0.24	1	0.15	1
						9	0.08			

ES 2 773 898 T3

Tabla 1-2

	Compuesto X		Compuesto Y		((metal X <sup>1</sup> )/(metal Y <sup>1</sup> )) (relación molar)	Compuesto que contiene fósforo		Compuesto de vanadio		Contenido total de sólidos (% en masa)
	Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)		Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)	
Ejemplo 25	6	4.3	1	3.3	1.11	3	4.8	1	2.9	15
Ejemplo 26	5	1.6	2	1.6	1.19	1	1.4	1	0.7	6
						9	0.5			
Ejemplo 27	6	3.3	1	2.3	1.21	2	1.2	1	1.2	9
						9	0.7			
Ejemplo 28	5	0.11	2	0.16	0.82	1	0.12	1	0.07	0.5
						9	0.04			
Ejemplo 29	5	0.022	2	0.032	0.82	1	0.024	1	0.014	0.1
						9	0.008			
Ejemplo 30	1	4.2	1	5.5	0.33	1	4.3	1	4.5	20
						9	1.9			
Ejemplo 31	4	3.6	2	2.9	1.33	2	2.4	2	1.5	11
						9	0.78			
Ejemplo 32	4	0.68	6	Zr: 0.93	0.73	2	0.76	1	0.46	4
				F: 0.71		9	0.25			
Ejemplo 33	5	0.29	2	1.0	0.34	1	0.22	1	0.12	2
						9	0.14			
Ejemplo 34	6	1.2	2	1.2	1.04	2	0.6	1	0.6	4
						9	0.4			
Ejemplo 35	5	1.5	2	1.2	1.48	1	0.8	1	0.5	5
						9	0.5			

ES 2 773 898 T3

	Compuesto X		Compuesto Y		((metal X <sup>1</sup> )/(metal Y <sup>1</sup> )) (relación molar)	Compuesto que contiene fósforo		Compuesto de vanadio		Contenido total de sólidos (% en masa)
	Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)		Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)	
Ejemplo 36	4	3.1	2	1.8	1.84	1	1.0	1	0.9	7
						10	0.6			
Ejemplo 37	5	1.2	2	1.8	0.82	1	1.3	1	0.77	5
						9	0.44			
Ejemplo 38	3	0.7	2	1.1	0.93	2	0.7	1	0.5	3
						9	0.38			
Ejemplo 39	10	0.42	2	1.49	1.13	2	0.77	1	0.8	4
						9	0.35			

Tabla 1-3

	Compuesto X		Compuesto Y		((metal X <sup>1</sup> )/(metal Y <sup>1</sup> )) (relación molar)	Compuesto que contiene fósforo		Compuesto de vanadio		Contenido total de sólidos (% en masa)
	Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)		Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)	
Ejemplo 40	7	0.8	7	Zr: 1.02	0.79	2	0.81	1	0.7	4
				F: 0.65		9	0.32			
Ejemplo 41	8	0.9	2	0.6	0.74	2	0.8	1	0.4	3
						9	0.41			
Ejemplo 42	6	3	2	2.5	1.25	2	1	1	1.5	9
						9	0.5			
Ejemplo 43	4	1.1	2	1.7	0.73	1	0.21	1	0.77	6
						2	1.3			
						9	0.42			
Ejemplo 44	1	1.1	2	0.73	0.79	-	-	-	-	1.8

ES 2 773 898 T3

	Compuesto X		Compuesto Y		((metal X <sup>1</sup> )/(metal Y <sup>1</sup> )) (relación molar)	Compuesto que contiene fósforo		Compuesto de vanadio		Contenido total de sólidos (% en masa)
	Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)		Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)	
Ejemplo 45	2	0.75	2	1	0.75	-	-	-	-	1.8
Ejemplo 46	5	0.81	2	1	0.96	-	-	-	-	1.8
Ejemplo 47	4	0.61	2	0.65	1.01	2	0.51	-	-	1.8
Ejemplo 48	8	0.8	2	0.54	0.73	4	0.42	-	-	1.8
Ejemplo 49	4	0.7	1	0.66	0.93	7	0.44	-	-	1.8
Ejemplo 50	6	0.58	2	0.84	0.72	-	-	1	0.38	1.8
Ejemplo 51	4	0.38	2	0.56	0.73	2	0.43	1	0.26	1.8
						9	0.14			
Ejemplo 52	4	0.37	2	0.51	0.79	1	0.07	1	0.26	1.8
						2	0.44			
						9	0.14			
Ejemplo 53	7	0.5	2	0.42	1.09	3	0.55	1	0.33	1.8
Ejemplo 54	5	0.22	2	0.32	0.82	1	0.24	1	0.15	1.0
						9	0.09			
Ejemplo 55	3	0.36	2	0.57	0.95	2	0.36	1	0.27	1.8
						9	0.19			
Ejemplo 56	5	0.4	2	0.52	0.91	2	0.46	1	0.23	1.8
						9	0.17			

Tabla 1-4

ES 2 773 898 T3

	Compuesto X		Compuesto Y		((metal X <sup>1</sup> )/(metal Y <sup>1</sup> )) (relación molar)	Compuesto que contiene fósforo		Compuesto de vanadio		Contenido total de sólidos (% en masa)
	Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)		Clase	Contenido (% en masa)	Clase	Contenido (% en masa)	
Ejemplo 1 comparativo	-	-	2	10	-	-	-	-	-	10
Ejemplo 2 comparativo	5	10	-	-	-	-	-	-	-	10
Ejemplo 3 comparativo	6	13	1	2.5	4.42	-	-	-	-	16
Ejemplo 4 comparativo	4	6.7	2	12	0.60	-	-	-	-	19
Ejemplo 5 comparativo	5	0.005	2	0.005	1.19	-	-	-	-	0.01
Ejemplo 6 comparativo	4	12	1	11	0.96	-	-	-	-	23
Ejemplo 7 comparativo	1	6.1	1	0.38	6.87	-	-	-	-	6
Ejemplo 8 comparativo	6	0.39	1	9.4	0.04	-	-	-	-	10
Ejemplo 9 comparativo	6	0.14	1	3.0	0.04	1	3.6	1	1.9	9
						9	0.8			
Ejemplo 10 comparativo	6	0.07	1	1.7	0.04	-	-	-	-	1.8
Ejemplo 11 comparativo	1	1.7	1	0.11	6.62	-	-	-	-	1.8
Ejemplo 12 comparativo	5	0.59	2	0.01	70.03	1	0.67	1	0.36	1.8
						9	0.15			

Las leyendas en las Tablas 1-1 a 1-4 de arriba son como sigue.

Compuesto X

1: alcóxido hidrolizable de titanio (Orgatix TC-400, producido por Matsumoto Fine Chemical Co. Ltd.) (catión: Ti<sup>4+</sup>)

5 2: sulfato de titanio(IV) (catión: Ti<sup>4+</sup>)

3: sulfato de titanilo (IV) (catión: TiO<sup>2+</sup>)

4: acetato de zirconilo (catión: ZrO<sup>2+</sup>)

5: sulfato de zirconilo (catión:  $ZrO^{2+}$ )

6: nitrato de zirconilo (catión:  $ZrO^{2+}$ )

7: carbonato de zirconilo amonio (catión:  $ZrO^{2+}$ )

8: tetraacetilacetato de zirconio (catión:  $Zr^{4+}$ )

5 9: acetato básico de aluminio (catión:  $Al^{3+}$ )

10: hidróxido óxido de aluminio (Nano Boehmite Alumina CAM9010, producido por Tomoe Engineering Co., Ltd.) (catión:  $AlO^+$ )

Compuesto Y

1: fluorotitanato de amonio (anión:  $TiF_6^{2-}$ )

10 2: fluorozirconato de amonio (anión:  $ZrF_6^{2-}$ )

3: ácido silicofluórico (anión:  $SiF_6^{2-}$ )

4: ácido borofluórico (anión:  $BF_4^-$ )

5: hexafluoroaluminato de amonio (anión:  $AlF_6^{3-}$ )

6: acetato de zirconilo + fluoruro ácido de amonio (anión: anión que tiene una composición de  $ZrO/F = 1/6$ )

15 7: carbonato de zirconil amonio + fluoruro ácido de amonio (anión: anión que tiene una composición de  $ZrO/F = 1/6$ )

8: silicato de litio (anión:  $SiO_3^{2-}$ )

Compuesto que contiene fósforo

1: ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico

2: ácido 2-fosfonobutano-1,2,4-tricarboxílico

20 3: ácido etilendiaminetetrametilenfosfónico

4: ácido aminotrimetilenefosfónico

5: ácido fenilfosfónico

6: ácido fosfórico

7: ácido pirofosfórico

25 8: ácido fosforoso

9: dihidrogenofosfato de amonio

10: hidrogenofosfato de diamonio

Compuesto de vanadio

1: metavanadato de amonio

30 2: metavanadato de sodio

Agentes para la prevención de óxido primario

Se describirán los Ejemplos que usan el agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de la presente invención, como un agente de prevención de óxido primario.

35 Los agentes de tratamiento de superficie producidos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos fueron evaluados respecto a la estabilidad al almacenamiento, resistencia a la corrosión, resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino, y la adhesividad de la película de pintura, de las siguientes maneras. En las Tablas 2-1 a 2-3 se muestran los resultados.

Estabilidad al almacenamiento

Los agentes de tratamiento así producidos fueron almacenados en un dispositivo con termostato a 40°C por 3 meses, y se observó visualmente la presencia de formación de gel y/o precipitados, para cada uno de los agentes de tratamiento, y se evaluó de acuerdo con el siguiente estándar. El grado 4 de evaluación es aceptable.

5 4: no se observaron formación de gel y precipitación de materias sólidas.

2: se observó formación de gel o precipitación de materias sólidas.

Resistencia a la corrosión

10 Los agentes de tratamiento de superficie producidos en los Ejemplos y Ejemplos fueron aplicados sobre los materiales mostrados en las Tablas 2-1 a 2-3 usando un aplicador de barra, y se secaron a una temperatura final del sustrato metálico de 80°C, produciendo de ese modo paneles de prueba que tenían cada uno, una película de recubrimiento de conversión química formada sobre ellos. Después de sellar las superficies terminales y la superficie posterior del panel de prueba, se ejecutó una prueba de atomización con agua salada, atomizando una solución salina al 5% a 35°C sobre la superficie recubierta. Se observó visualmente la extensión de generación de óxido blanco después de 120 horas, y se evaluó de acuerdo con el siguiente estándar. Los grados 4 y 5 de evaluación son  
15 aceptables.

Se muestra también el tiempo requerido para la generación de óxido sobre 5% o más de la totalidad de la superficie (en la columna "Tiempo" en las tablas).

5: El área con óxido blanco formado fue menor que 5% de la totalidad de la superficie.

4: El área con formación de óxido blanco fue 5% o más y menor que 25% de la totalidad de la superficie.

20 3: El área con formación de óxido blanco fue 25% o más y menor que 50% de la totalidad de la superficie.

2: El área con formación de óxido blanco fue 50% o más de la totalidad de la superficie.

-: La evaluación no fue ejecutada (debido a la inferior estabilidad al almacenamiento).

Adhesividad al material metálico

25 Sobre la superficie tratada del panel de prueba se unió una cinta adhesiva y se despegó, y se confirmó el estado de la película remanente de recubrimiento de conversión química. Después de ello, se ejecutó la prueba de atomización de agua salina, de la misma manera descrita anteriormente, y se midió el tiempo requerido para la generación de óxido sobre 5% o más de la totalidad de la superficie (en la columna "Tiempo" en las tablas).

Sobre la base de los resultados obtenidos, se evaluó la adhesividad a un material metálico, de acuerdo con el siguiente estándar. el grado 4 de evaluación es aceptable.

30 4: la película remanente, y la resistencia a la corrosión no cambiaron.

2: la película fue pelada sobre la totalidad de la superficie.

Resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino

35 El panel de prueba que tenía la película química formada sobre él, fue sumergido en una solución de Surfcleaner 155, un agente limpiador alcalino, producido por Nippon Paint Co., Ltd., a 60°C por 2 minutos, y después se lavó con agua, se secó a 80°C, suministrando de ese modo un panel de prueba. El panel de prueba fue sometido entonces a la prueba de atomización con agua salina, de la misma manera que anteriormente, y se observó visualmente la extensión de generación de óxido blanco después de 72 horas, y se evaluó de acuerdo con el siguiente estándar. Los grados 4 y 5 de evaluación son aceptables.

40 Se muestra también el tiempo requerido para la generación de óxido sobre 5% o más de la totalidad de la superficie (en la columna "tiempo" en las tablas).

5: El área con formación de óxido blanco fue menor que 5% de la totalidad de la superficie.

4: El área con formación de óxido blanco fue 5% o más y menor que 25% de la totalidad de la superficie.

3: El área con formación de óxido blanco fue 25% o más y menor que 50% de la totalidad de la superficie.

2: El área con formación de óxido blanco fue 50% o más de la totalidad de la superficie.

-: no se ejecutó la evaluación (debido a la estabilidad inferior al almacenamiento).

Adhesividad de la película de pintura

5 Para el panel de prueba que tenía la película el recubrimiento de conversión química formada sobre él, se pintó Superlac 100, una pintura acrílica de melamina producida por Nippon Paint Co., Ltd., sobre la capa superior del mismo usando un agente de recubrimiento de barra hasta un espesor seco de 20 µm, y entonces se secó a 150°C por 20 minutos, produciendo de este modo un panel de prueba para la prueba de adhesividad de película de pintura. El panel de prueba fue cortado transversalmente con un ancho de 1 mm. La porción cortada fue procesada mediante extrusión a 7 mm con un aparato de prueba Erichsen, y se unió una cinta adhesiva a la porción procesada, seguido por pelado. Se evaluó el estado del pelado de la película de pintura, de acuerdo con el siguiente estándar. Los 10 grados 4 y 5 de evaluación son aceptables .

5: No se observó pelado.

4: La película de pintura permaneció en una proporción de 90% o más y menor que 100%.

3: La película de pintura permaneció en una proporción de 50% o más y menor que 90%.

2: La película de pintura permaneció en una proporción menor que 50%.

15

Tabla 2-1

	Estabilidad al almacenamiento	Material metálico	Cantidad de película (g/m <sup>2</sup> )	Resistencia a la corrosión		Adhesividad al material metálico		Resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino		Adhesividad de la película de pintura
				Evaluación	Tiempo (hr)	Evaluación	Tiempo (hr)	Evaluación	Tiempo (hr)	
Ejemplo 1	4	1	0.50	4	96	4	96	4	48	4
Ejemplo 2	4	1	0.34	4	96	4	96	4	48	4
Ejemplo 3	4	1	0.33	5	144	4	144	4	72	4
Ejemplo 4	4	1	0.31	5	144	4	144	4	48	4
Ejemplo 5	4	1	0.40	4	120	4	120	4	48	4
Ejemplo 6	4	1	0.27	5	144	4	144	4	48	4
Ejemplo 7	4	1	0.23	5	144	4	144	4	72	4
Ejemplo 8	4	1	0.23	5	144	4	144	4	72	4
Ejemplo 9	4	1	0.37	5	144	4	144	4	48	4

ES 2 773 898 T3

	Estabilidad al almacenamiento	Material metálico	Cantidad de película (g/m <sup>2</sup> )	Resistencia a la corrosión		Adhesividad al material metálico		Resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino		Adhesividad de la película de pintura
				Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	
Ejemplo 10	4	1	0.27	4	120	4	120	4	48	4
Ejemplo 11	4	1	0.50	4	120	4	120	4	48	4
Ejemplo 12	4	1	0.34	4	96	4	96	4	48	4
Ejemplo 13	4	1	0.47	4	96	4	96	4	48	5
Ejemplo 14	4	1	0.33	5	192	4	192	4	72	5
Ejemplo 15	4	1	0.50	5	192	4	192	4	72	5
Ejemplo 16	4	1	0.26	4	120	4	120	4	48	5
Ejemplo 17	4	1	0.33	4	120	4	120	4	48	5
Ejemplo 18	4	1	0.40	5	144	4	144	4	72	5
Ejemplo 19	4	1	0.41	5	144	4	144	4	72	5
Ejemplo 20	4	1	0.09	5	192	4	192	5	120	4
Ejemplo 21	4	1	0.09	5	192	4	192	5	96	4
Ejemplo 22	4	2	0.34	5	168	4	168	4	72	5
Ejemplo 23	4	1	0.11	5	480	4	480	5	144	5
Ejemplo 24	4	1	0.04	5	240	4	240	5	96	5

Tabla 2-2

	Estabilidad al almacenamiento	Material metálico	Cantidad de película (g/m <sup>2</sup> )	Resistencia a la corrosión		Adhesividad al material metálico		Resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino		Adhesividad de la película de pintura
				Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	
Ejemplo 25	4	1	0.51	5	720	4	720	5	480	5
Ejemplo 26	4	4	0.19	5	720	4	720	5	240	5
Ejemplo 27	4	1	0.29	5	480	4	480	5	240	5
Ejemplo 28	4	1	0.02	5	168	4	168	4	72	4
Ejemplo 29	4	1	0.003	5	144	4	144	4	48	4
Ejemplo 30	4	3	0.68	5	240	4	240	4	72	5
Ejemplo 31	4	1	0.37	5	960	4	960	5	720	5
Ejemplo 32	4	1	0.13	5	480	4	480	5	144	5
Ejemplo 33	4	1	0.06	5	240	4	240	4	72	5
Ejemplo 34	4	6	0.13	5	720	4	720	5	196	5
Ejemplo 35	4	5	0.15	5	480	4	480	5	168	5
Ejemplo 36	4	7	0.247	5	720	4	720	5	360	5
Ejemplo 37	4	1	0.18	5	720	4	720	5	360	5
Ejemplo 38	4	1	0.11	5	360	4	360	5	120	5
Ejemplo 39	4	1	0.13	5	360	4	360	5	120	5

	Estabilidad al almacenamiento	Material metálico	Cantidad de película (g/m <sup>2</sup> )	Resistencia a la corrosión		Adhesividad al material metálico		Resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino		Adhesividad de la película de pintura
				Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	
Ejemplo 40	4	1	0.14	5	480	4	480	5	144	5
Ejemplo 41	4	1	0.10	5	360	4	360	4	72	5
Ejemplo 42	4	1	0.28	5	960	4	960	5	720	5
Ejemplo 43	4	1	0.18	5	720	4	720	5	360	5

Tabla 2-3

	Estabilidad al almacenamiento	Material metálico	Cantidad de película (g/m <sup>2</sup> )	Resistencia a la corrosión		Adhesividad al material metálico		Resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino		Adhesividad de la película de pintura
				Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	
Ejemplo 1 comparativo	4	1	0.33	1	24	1	24	1	24	1
Ejemplo 2 comparativo	4	1	0.33	1	24	1	24	1	24	1
Ejemplo 3 comparativo	4	1	0.52	2	24	1	24	1	24	1
Ejemplo 4 comparativo	4	1	0.62	2	24	1	24	1	24	1
Ejemplo 5 comparativo	4	1	0.0003	1	24	1	24	1	24	1
Ejemplo 6 comparativo	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ejemplo 7 comparativo	4	1	0.22	2	24	1	24	1	24	1

## ES 2 773 898 T3

	Estabilidad al almacenamiento	Material metálico	Cantidad de película (g/m <sup>2</sup> )	Resistencia a la corrosión		Adhesividad al material metálico		Resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino		Adhesividad de la película de pintura
				Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	Evalua-ción	Tiempo (hr)	
Ejemplo 8 comparativo	4	1	0.33	2	24	1	24	1	24	1
Ejemplo 9 comparativo	4	1	0.31	2	24	1	24	2	24	2

Las leyendas en las Tablas 2-1 a 2-3 anteriores y Tabla 3 abajo son como sigue.

### Material metálico

1: lámina de acero Galvalume (lámina de acero recubierta con aleación de aluminio con 55% de zinc fundido)

5 2: lámina de acero galvanizada

3: lámina de acero electrogalvanizada

4: lámina de aluminio

5: lámina de acero recubierta con aleación de estaño-zinc

6: lámina de acero recubierta con aluminio

10 7: lámina de acero recubierta con aleación de zinc-aluminio-magnesio

### Agente de pretratamiento para pintura

Se describirán ejemplos que usan el agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de la presente invención, como agente de pretratamiento para pintura.

15 Se pintó una pintura base PCM disponible comercialmente (Flekicoat 600, producida por Nippon Paint Co., Ltd.) (espesor seco: 5.0 µm) y se horneó a 200°C, y sobre la superficie horneada se pintó una pintura PCM de recubrimiento superior (Flekicoat 5030, una pintura de poliéster producida por Nippon Paint Co., Ltd.) (espesor seco: 15 µm) y se horneó a 225°C, produciendo con ello una lámina de acero pintada. Se cortaron especímenes de la lámina de acero pintada así producida, para preparar paneles de prueba, los cuales fueron sometidos entonces a las siguientes pruebas de evaluación.

20 Los agentes de tratamiento de superficie producidos en los Ejemplos y Ejemplos comparativos fueron evaluados respecto a la resistencia a la corrosión, la prueba de ciclo combinado, la adhesividad primaria, la adhesividad secundaria, la resistencia al rasguño con moneda, la resistencia alcalina, la resistencia ácida, la prueba de agua en ebullición, la resistencia a la humedad y la estabilidad al almacenamiento, de las siguientes maneras. En la Tabla 3 abajo se muestran los resultados.

25 Resistencia a la corrosión

30 Con un cuchillo de corte se cortó la película de pintura del panel de prueba así producido, para alcanzar el sustrato metálico y se le sometió a una prueba de atomización de agua salada (SST) por 480 horas, definida en JIS Z2371. Después de ello, se midió la película de pintura del panel de prueba, respecto al ancho de hinchamiento de la porción de corte (valor máximo en un lado) y el ancho de hinchamiento de la película de pintura de la superficie del extremo (valor máximo), y se evaluó de acuerdo con el siguiente estándar. El grado 3 de evaluación o mejor es aceptable.

Estándar de evaluación: porción de corte

5: ancho de hinchamiento menor que 1 mm

4: ancho de hinchamiento de 1 mm o más y menor que 2 mm

3: ancho de hinchamiento de 2 mm o más y menor que 4 mm

2: ancho de hinchamiento de 4 mm o más y menor que 6 mm

5 1: ancho de hinchamiento de 6 mm o más

Estándar de evaluación: superficie del extremo

5: menor que 3 mm

4: 3 mm o más y menor que 6 mm

3: 6 mm o más y menor que 9 mm

10 2: 9 mm o más y menor que 12 mm

1: 12 mm o más

Prueba de ciclo combinado

15 La película de pintura del panel de prueba así producido fue cortada con un cuchillo de corte para alcanzar el sustrato metálico y sometida a una prueba de ciclo combinado (CCT) de 200 ciclos, definida en JIS H8502 (JASO M609-91) . después de ello se midió el ancho de hinchamiento de la película de pintura del panel de prueba de la porción de corte (valor máximo en un lado) y el ancho de hinchamiento de la película de pintura de la superficie terminal (valor máximo), y se evaluó de acuerdo con el siguiente estándar. el grado 3 o mejor, es aceptable.

Estándar de evaluación: porción de corte

5: ancho de hinchamiento menor que 1 mm

20 4: ancho de hinchamiento de 1 mm o más y menor que 2 mm

3: ancho de hinchamiento de 2 mm o más y menor que 4 mm

2: ancho de hinchamiento de 4 mm o más y menor que 6 mm

1: ancho de hinchamiento de 6 mm o más.

Estándar de evaluación: superficie del extremo

25 5: menor que 3 mm

4: 3 mm o más y menor que 6 mm

3: 6 mm o más y menor que 9 mm

2: 9 mm o más y menor que 12 mm

1: 12 mm o más.

30 Adhesividad primaria

El panel de prueba así producido fue sometido a un proceso OT de flexión (flexión por 180°) a 20°C, sin intervención de un espaciador de acuerdo con JIS G3312, y la porción doblada fue sometida a una prueba de pelado de cinta. Se evaluó visualmente el estado de pelado de la película de pintura, después de la prueba. La evaluación fue ejecutada mediante el siguiente estándar. El grado 5 de evaluación es aceptable.

35 Estándar de evaluación

5: sin pelado

4: área pelada menor que 25%

3: área pelada de 25% o más y menor que 50%

2: área pelada de 50% o más y menor que 75%

1: área pelada de 75% o más.

Adhesividad secundaria

5 El panel de prueba así producido fue sumergido en agua en ebullición por 8 horas y entonces secado suficientemente permitiendo reposo por un día, y el panel de prueba fue sometido a la misma prueba que en la prueba de adhesividad primaria. La evaluación fue ejecutada mediante el siguiente estándar. El grado 4 o mejor de evaluación, es aceptable.

Estándar de evaluación

5: sin pelado

10 4: área pelada menor que 25%

3: área pelada de 25% o más y menor que 50%

2: área pelada de 50% o más y menor que 75%

1: área pelada de 75% o más.

Resistencia al rasguño con moneda

15 Se dispuso una moneda nueva de 10 yen en un ángulo de 45° respecto al panel de prueba así producido, y se rasguñó con ella la película de pintura, a una velocidad constante bajo una carga de 3 kg. Se evaluó visualmente la extensión del daño de la película de pintura. La evaluación fue ejecutada mediante el siguiente estándar. El grado 3 o mejor de evaluación es aceptable.

Estándar de evaluación

20 5: sin pelado (incluyendo el caso con exposición solamente de la base)

4: área pelada menor que 5%

3: área pelada de 5% o más y menor que 25%

2: área pelada de 25% o más y menor que 50%

1: área pelada de 50% o más.

25 Resistencia alcalina

30 La resistencia alcalina fue evaluada de la siguiente manera, de acuerdo con ASTM D714-56. El panel de prueba así producido fue sumergido en una solución acuosa de hidróxido de sodio de 5% en masa, a temperatura ambiente por 24 horas, y se evaluó visualmente el tamaño y la densidad de formación de ampollas formadas sobre la superficie evaluada. La evaluación fue ejecutada mediante el siguiente estándar. El grado 3 o mejor de evaluación es aceptable.

Estándar de evaluación

5: No se encontraron ampollas.

4: El tamaño de una pieza de ampolla fue menor que 0.6 mm, y la densidad de formación de la misma fue VF o F.

35 3: El tamaño de una pieza de ampolla fue menor que 0.6 mm, y la densidad de formación de ellas fue FM o M; o el tamaño de una pieza de ampolla fue 0.6 mm o más y menor que 1.2 mm, y la densidad de formación de ellas fue F o FM.

40 2: El tamaño de una pieza de ampolla fue menor que 0.6 mm, y la densidad de formación de ellas fue MD; o el tamaño de una pieza de ampolla fue 0.6 mm o más y menor que 1.2 mm, y la densidad de formación de ellas fue M o MD; o el tamaño de una pieza de ampolla fue 1.2 mm o más y menor que 1.8 mm, y la densidad de formación de ellas fue F, FM o MD.

1: El tamaño de una pieza de ampolla fue 1.2 mm o más y menor que 1.8 mm, y la densidad de formación de ellas fue MD; o el tamaño de una pieza de ampolla fue 1.8 mm o más; o la densidad de formación de ampollas fue D, independientemente del tamaño de ellas.

Los símbolos usados para la densidad de formación tienen los siguientes significados.

VF: el número de ampollas formadas fue muy bajo.

F: el número de ampollas formadas fue bajo.

FM: El número de ampollas formadas estuvo intermedio entre F y M.

5 M: El número de ampollas formadas fue grande.

MD: El número de ampollas formadas estuvo intermedio entre M y D.

D: El número de ampollas formadas fue muy grande.

#### Resistencia al ácido

10 El panel de prueba así producido fue sumergido en una solución acuosa de ácido sulfúrico al 5% en masa, a temperatura ambiente por 24 horas, y se evaluaron visualmente el tamaño y la densidad de formación de ampollas formadas sobre la superficie evaluada. La evaluación fue realizada de acuerdo con el mismo estándar de evaluación usado para la resistencia alcalina.

#### Prueba de agua en ebullición

15 El panel de prueba así producido fue sumergido por 8 horas en agua en ebullición, y se evaluaron visualmente el tamaño y la densidad de formación de ampollas formadas sobre la superficie evaluada. La evaluación fue realizada de acuerdo con el mismo estándar de evaluación usado con la resistencia alcalina.

#### Resistencia a la humedad

20 El panel de prueba así producido fue colocado en una cámara con termohigrostató que tenía una atmósfera con una humedad de 98% y una temperatura de 50°C y se le dejó estar allí por 500 horas, y se evaluaron visualmente el tamaño y la densidad de formación de ampollas formadas sobre la superficie evaluada. La evaluación fue realizada de acuerdo con el mismo estándar de evaluación usado con la resistencia alcalina.

#### Estabilidad al almacenamiento

25 Los agentes de tratamiento así producidos fueron almacenados en un dispositivo con termostato 40°C por 3 meses, y se observó visualmente la presencia de formación de gel y/o precipitados, para cada uno de los agentes de tratamiento, y se evaluaron de acuerdo con el siguiente estándar. El grado 4 de evaluación es aceptable.

4: no se observó formación de gel y precipitación de materias sólidas.

2 : se observó formación de gel y precipitación de materias sólidas.

30

35

40

Tabla 3

	Material metálico	Cantidad de película (gm <sup>2</sup> )	CCT		SST		Adhesividad primaria	Adhesividad secundaria	Resistencia al arañazo con moneda	Resistencia al alcalino	Resistencia al ácido	Prueba de agua en ebullición	Resistencia a la humedad		Estabilidad al almacenamiento
			Porción de corte	Superficie del extremo	Porción de corte	Superficie del extremo									
Ejemplo 44	1	0.05	4	4	4	3	5	4	4	3	3	4	4	4	4
Ejemplo 45	1	0.05	4	4	4	3	5	4	4	4	3	3	4	4	4
Ejemplo 46	1	0.05	4	4	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4	4
Ejemplo 47	1	0.05	4	4	4	4	5	5	5	4	4	4	4	4	4
Ejemplo 48	1	0.05	4	4	4	3	5	5	5	4	4	4	4	4	4
Ejemplo 49	1	0.05	4	4	4	3	5	5	5	4	4	5	5	5	4
Ejemplo 50	1	0.05	5	5	5	4	5	4	4	5	5	5	5	5	4
Ejemplo 51	1	0.05	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
Ejemplo 52	1	0.05	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
Ejemplo 53	1	0.05	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4
Ejemplo 54	1	0.03	5	4	4	4	5	5	4	4	4	5	5	5	4
Ejemplo 55	1	0.05	5	4	5	4	5	5	5	5	4	5	5	5	4
Ejemplo 56	2	0.05	5	5	4	4	5	4	5	5	5	5	5	5	4

(continuación)

	Material metálico	Cantidad de película (g/m <sup>2</sup> )	CCT		SST		Adhesividad primaria	Adhesividad secundaria	Resistencia al arañazo con moneda	Resistencia a alcalino	Resistencia al ácido	Prueba de agua en ebullición	Resistencia a la humedad		Estabilidad al almacenamiento
			Porción de corte	Superficie del extremo	Porción de corte	Superficie del extremo									
Ejemplo comparativo 10	1	0.05	2	2	1	1	2	2	3	2	1	2	2	2	4
Ejemplo comparativo 11	1	0.05	2	2	1	1	2	1	3	1	1	2	2	2	4
Ejemplo comparativo 12	1	0.05	3	3	2	1	5	4	4	3	2	3	3	3	4

- 5 Todos los agentes para el tratamiento de superficie metálicas de acuerdo con los Ejemplos son excelentes en la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino, comparados con los agentes para el tratamiento de superficie metálicas de acuerdo con los Ejemplos comparativos, y forman una película de recubrimiento de conversión química libre de cromo que tiene elevada adhesividad a la película de pintura. En particular, los Ejemplos 23 a 27, 31, 32, 34 a 40, 42 a 43, y 51 a 53 satisfacen todos los siguientes requerimientos (1) a (5), y así se considera que puede formarse una película que exhibe capacidades considerablemente excelentes para todos los aspectos de evaluación.
- (1) El compuesto X que suministra el metal  $X^1$  como un catión tiene una estructura representada por  $X^1=O$ , y así puede mejorarse la propiedad de entrecruzamiento en la formación de una película.
- 10 (2) La relación molar ((metal  $X^1$ )/(metal  $Y^1$ )) está en un intervalo de 0.5 a 2, y así puede optimizarse el balance cuantitativo entre las especies de catión y las especies de anión.
- (3) Está presente un compuesto que contiene fósforo, y así puede mejorarse la adhesividad a la película de pintura.
- (4) Está presente un compuesto de vanadio, y así puede mejorarse la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino.
- 15 (5) La concentración de sólidos es 1% o más, y así puede suministrarse tal cantidad del peso del recubrimiento, que es suficiente para exhibir la resistencia a la corrosión y la resistencia a la corrosión después del desengrasado alcalino.

**REIVINDICACIONES**

1. Un agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica que comprende
- un compuesto X que contiene un metal X<sup>1</sup> y tiene una estructura representada por X<sup>1</sup>=O, especies iónicas del cual que contienen el metal X<sup>1</sup> se convierten en cationes en una solución acuosa, y
- 5 un compuesto Y que contiene un metal Y<sup>1</sup>, especies iónicas del cual que contienen el metal Y<sup>1</sup> se convierten en aniones en una solución acuosa,
- un contenido total del compuesto X que es de 0.01 a 10 % en masa,
- un contenido total del compuesto Y que es de 0.01 a 10 % en masa,
- 10 una relación molar del metal X<sup>1</sup> en el catión y el metal Y<sup>1</sup> en el anión ((metal X<sup>1</sup>)/(metal Y<sup>1</sup>)) que es de 0.1 a 5, en el que el metal X<sup>1</sup> es Zr,
- en el que el metal Y<sup>1</sup> es por lo menos un miembro seleccionado del grupo consistente en Ti, Zr, y Si, y
- el compuesto X es uno de sulfato de zirconilo, nitrato de zirconilo y acetato de zirconilo y
- el compuesto Y es uno de ácido fluorotitanico, ácido fluorozirconico, ácido silicofluórico y sales de ellos, y
- 15 el agente para el tratamiento de superficie metálica comprende por lo menos un compuesto que contiene fósforo, seleccionado del grupo que consiste en ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido fosfórico condensado, ácido fosfónico y un derivado de uno cualquiera de ellos, en una cantidad de 0.01 a 10 % en masa y
- que sustancialmente no contiene resina orgánica.
2. El agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende por lo menos un compuesto de vanadio, en una cantidad desde 0.01 a 5 % en masa.
- 20 3. El agente inorgánico libre de cromo para tratamiento de superficie metálica de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto de vanadio es seleccionado del grupo que consiste en ácido vanádico y una sal de él.