

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 973 444**

51 Int. Cl.:

C23C 22/00 (2006.01)

B32B 15/08 (2006.01)

C23C 22/06 (2006.01)

C23C 22/56 (2006.01)

C23C 22/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2017 PCT/JP2017/017618**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.11.2017 WO17195803**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2017 E 17796163 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2024 EP 3456861**

54 Título: **Solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas, método de tratamiento para superficies metálicas y cuerpo unido**

30 Prioridad:

10.05.2016 JP 2016094925

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

20.06.2024

73 Titular/es:

**KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.) (100.0%)
2-4, Wakinohama-Kaigandori 2-chome, Chuo-ku
Kobe-shi, Hyogo 651-8585, JP**

72 Inventor/es:

**TAKAHASHI YUSUKE y
TAKADA SATORU**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 973 444 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 acuosa para el tratamiento de superficies metálicas, método de tratamiento para superficies metálicas y cuerpo unido

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a una solución acuosa y a un método para el tratamiento de superficies metálicas, así como a un artículo unido preparado usando un artículo metálico tratado con la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas.

10

Antecedentes de la técnica

Para la reducción de peso de miembros o componentes para uso en equipos de transporte tales como automóviles, barcos y aviones, la atención se ha centrado en el desarrollo de técnicas de unión de materiales entre sí, donde los materiales difieren entre sí normalmente en resistencia, materias primas y/o masa. En particular, la unión a través de una resina adhesiva (adhesivo de resina) no causa corrosión de los materiales por corrosión electrolítica y permite la unión de una amplia variedad de materiales sin corrosión, y se ha investigado de forma activa recientemente. Sin embargo, cuando el artículo unido resultante, se coloca en un ambiente húmedo, sufre degradación por corrosión en la superficie del metal debido a la entrada de humedad en la interfaz entre el metal y la resina adhesiva y se descascarilla (separación) fácilmente en la interfaz entre el metal y la resina adhesiva debido a la corrosión y mantener la fuerza de unión en cierto nivel incluso en un ambiente húmedo.

15

20

Ejemplos conocidos de dicho pretratamiento de unión para anticorrosión incluyen tratamientos de superficie para proporcionar una mejor resistencia a la corrosión y una mejor adherencia de la pintura a la superficie del metal.

25

Por ejemplo, PTL 1 describe una técnica para tratar un metal tal como aluminio con una composición acuosa que contiene un silicato de tetraalquilo (tal como ortosilicato de tetraetilo) y un sol de óxido hidratado (tal como sol de sílice), para dar una mayor adherencia inicial y una mejor estabilidad a largo plazo en la adherencia, del revestimiento formado sobre el metal, donde la capa de revestimiento se ejemplifica mediante un revestimiento adhesivo.

30

PTL 2 describe una técnica para tratar un sustrato metálico con una primera solución de tratamiento que consiste esencialmente en al menos un silano multifuncional que contiene al menos dos grupos sililo trisustituidos; y luego aplicar un segundo revestimiento que incluye una segunda solución de tratamiento que contiene al menos un silano organofuncional, para proporcionar una mejor resistencia a la corrosión del metal.

35

PTL 3 describe una técnica para tratar un sustrato metálico con una solución que contiene un aminosilano y un silano multifuncional sililo para proporcionar una mejor resistencia a la corrosión del metal.

40

PTL 4 describe una técnica para enjuagar la superficie de una lámina de acero galvanizado con una solución acuosa que contiene un compuesto de silicato y, posteriormente, tratar la lámina de acero con un agente de acoplamiento de silano, para proporcionar una mejor resistencia a la corrosión.

45

PTL 5 describe una técnica para aplicar una solución sobre una lámina de acero galvanizado (lámina de acero revestida con un revestimiento basado en zinc) y secar la solución revestida, formando así un revestimiento para proporcionar una mejor adherencia de la pintura y una mejor resistencia a la oxidación blanca, donde la solución contiene un éster de ácido silícico, una sal inorgánica de aluminio y un polietilenglicol y además contiene un agente de acoplamiento de a-silano.

50

PTL 6 propone una técnica para tratar la superficie de un material metálico (tal como aluminio o una aleación de aluminio) con una solución acuosa que contiene un cristal soluble (tal como cristal soluble de sodio) y un silano (tal como aminosilano) para proporcionar una mejor adherencia de la pintura.

55

PTL 7 describe una técnica de tratamiento de una chapa metálica con una solución alcalina que contiene un silicato inorgánico, un silano funcional orgánico y un reticulante que contiene dos o más grupos trialcóxisililo, para proporcionar una mejor resistencia a la corrosión y una mejor adherencia de la pintura. PTL 8 describe composiciones de silano que contienen nuevos agentes reticulantes. PTL 9 se refiere a una composición acuosa para aplicar y tratar sustratos metálicos. PTL 10 divulga un fluido de tratamiento de silano de tierras raras con perfil de aluminio resistente a la corrosión y antimicrobiano. Asimismo, PTL 11 describe una composición de sol para producir un material dieléctrico poroso de bajo k.

60

65

Listado de citas

Bibliografía de patentes

- PTL 1: documento JP-A-H10-510307
- PTL 2: patente japonesa n.º 4376972
- PTL 3: patente japonesa n.º 4589364
- PTL 4: patente de EE.UU. n.º 5.108.793
- PTL 5: patente japonesa n.º 3289769
- PTL 6: documento JP-A-2014-502287
- PTL 7: documento JP-A-H09-510259
- PTL 8: EP 1 978 024 A1
- PTL 9: US 6 929 826 B1
- PTL 10: CN 105 200 416 A
- PTL 11: US 2014/120739 A1

Sumario de la invención

Problema técnico

5 Sin embargo, el problema resultante del artículo obtenido mediante la técnica descrita en PTL 1 tiene una fuerza de unión significativamente menor en un ensayo de degradación húmeda a largo plazo y no se considera que tenga suficiente durabilidad de unión.

10 La técnica descrita en PTL 2 y PTL 3 proporciona revestimientos de silano que tienen una durabilidad de unión insuficiente y también son desventajosas en cuanto a utilidad práctica en el proceso, dado que estas técnicas requieren secado a alta temperatura o tratamiento prolongado.

15 Las técnicas descritas en PTL 4 a PTL 7 pretenden simplemente contribuir a la anticorrosión de la superficie metálica y a una mejor adherencia de la pintura. Por lo tanto, los revestimientos formados son gruesos, pero estos revestimientos gruesos tienen baja resistencia mecánica, son frágiles con respecto a la tensión y el estrés, y no ofrecen una alta fuerza de unión.

20 Además, los materiales de aleación de aluminio después del tratamiento de superficie se revisten con un aceite para una mejor trabajabilidad y luego se les da forma y se someten a unión mediante un adhesivo. En este proceso, si un aceite, tal como un aceite lubricante, un aceite de trabajo o un aceite de prensado, está presente entre la capa de tratamiento de superficie (revestimiento de tratamiento de superficie) y el adhesivo, se provoca que el adhesivo tenga una adherencia significativamente reducida y no proporcione una alta resistencia de unión. Para eliminar o
25 deterioro de la durabilidad de la unión incluso cuando se deposita en su superficie un aceite de máquina tal como un aceite de trabajo o un aceite de prensado.

30 En vista de los problemas anteriores, un objeto de la presente invención es proporcionar una solución acuosa y un método para el tratamiento de superficies metálicas, cada uno de los cuales permite la producción de un artículo metálico tratado superficialmente mediante un proceso simplificado y puede contribuir a la reducción de la inversión de capital y del coste de producción, donde el artículo metálico tratado superficialmente resiste el deterioro de la resistencia de la unión y ofrece una excelente durabilidad de la unión incluso cuando se expone a un ambiente cálido y húmedo. La presente invención tiene otro objeto: proporcionar un artículo unido obtenido usando el artículo metálico tratado con la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas.

35

Solución del problema

40 Como resultado de una mayor investigación con ingenio, los presentes inventores descubrieron que los objetos se pueden lograr mediante una solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas, que contiene un silicato de alquilo o un oligómero del mismo, en donde el silicato de alquilo es un silicato de tetraalquilo y un compuesto de silano orgánico, en donde el compuesto de silano orgánico es un compuesto de silano que contiene dos grupos trialcóxisililo hidrolizables en una molécula del mismo, en concentraciones dentro de intervalos específicos y tiene un pH controlado dentro de un intervalo específico. La presente invención se ha realizado basándose en estos descubrimientos.

45

Efectos ventajosos de la invención

50 La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas y el método para tratar una superficie metálica de acuerdo con la presente invención permiten la producción de un artículo metálico tratado superficialmente mediante un proceso simplificado, donde el artículo metálico tratado superficialmente resiste el deterioro de la resistencia de la unión y ofrece una excelente durabilidad de la unión incluso cuando se expone a un ambiente cálido y húmedo. Por lo tanto, la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas y el método para tratar una superficie metálica contribuyen a la reducción de la inversión de capital y del coste de producción.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1A es una vista lateral de una muestra de ensayo unida e ilustra cómo medir una tasa de fallo cohesivo.

5 La FIG. 1B es una vista en planta de la muestra de ensayo unida e ilustra cómo medir la tasa de fallo cohesivo.

Descripción de las realizaciones

(Solución acuosa para tratamiento de superficies metálicas)

10 La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas (en lo sucesivo también denominada solución de tratamiento de superficies) de acuerdo con la presente invención se describe a continuación.

15 La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la presente invención contiene: un silicato de alquilo o un oligómero del mismo, que es un silicato de tetraalquilo, en una concentración del 0,005 % en masa o más y menos del 1 % en masa; y un compuesto de silano orgánico, es decir, un compuesto de silano que contiene dos grupos trialcóxisililo hidrolizables en una molécula, en una concentración del 0,005 % en masa o más y menos del 1 % en masa, en donde la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas tiene un pH de 2 o más y 7 o menos. Cuando la solución de tratamiento de superficies de acuerdo con la presente invención se aplica sobre al menos una parte de una superficie metálica, el silicato de alquilo u oligómero del mismo se introduce en la superficie del metal para formar una capa de óxido de silicio compleja con el elemento metálico en el metal. En una etapa de secado posterior, se forma una capa de tratamiento de superficie que contiene el compuesto de silano orgánico en la que el compuesto de silano orgánico se une químicamente con la capa de óxido complejo. El artículo metálico tratado superficialmente obtenido de esta manera sobresale extremadamente no sólo en la propiedad de unión con el adhesivo, sino también en resistencia a la corrosión, resiste el deterioro de la fuerza de unión y ofrece una excelente durabilidad de la unión incluso cuando se expone a un ambiente cálido y húmedo. La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la presente invención permite un tratamiento de superficie con el silicato de alquilo u oligómero del mismo y un tratamiento de superficie con el compuesto de silano orgánico en una sola etapa, y permite la producción de un artículo metálico con tratamiento de superficie a través de un proceso simplificado, donde el artículo metálico tratado superficialmente ofrece una excelente durabilidad de unión. Esto contribuye a la reducción de la inversión de capital y del coste de producción.

La solución de tratamiento de superficies de acuerdo con la presente invención tiene un pH de 2 o más y 7 o menos. La solución de tratamiento de superficies, si tiene un pH de más de 7, de manera desventajosa hace que el silicato de alquilo o su oligómero tienda a polimerizarse excesivamente y tenga una menor estabilidad en almacenamiento. Además, el silicato de alquilo u oligómero del mismo, si se está polimerizando, forma una capa de tratamiento que tiene un espesor mayor. Una capa de tratamiento tan gruesa puede fracturarse internamente al recibir tensión y no logra proporcionar una alta resistencia de unión. En cambio, la solución de tratamiento de superficies, si tiene un pH de menos de 2, provoca una disolución severa de la superficie del metal y una capa de tratamiento no uniforme. Por consiguiente, es difícil que la solución de tratamiento de superficies presente una propiedad de unión estable. Por lo tanto, es necesario que el pH de la solución de tratamiento de superficies esté dentro del intervalo de 2 o más y 7 o menos. El pH de la solución de tratamiento de superficies es preferiblemente 3 o más, desde el punto de vista de la reactividad con la capa de óxido metálico. Además, el pH de la solución de tratamiento de superficies es preferiblemente 6 o menos, desde el punto de vista de la estabilidad del silicato de alquilo. El pH de la solución de tratamiento de superficies se puede ajustar adecuadamente añadiendo un ácido tal como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido acético.

La solución de tratamiento de superficies contiene el silicato de alquilo o un oligómero del mismo en una concentración del 0,005 % en masa o más y menos del 1 % en masa. La solución de tratamiento de superficies, si contiene el silicato de alquilo o un oligómero del mismo en una concentración del 1 % en masa o más, forma una capa de tratamiento de superficie que tiene un espesor excesivamente grande y conduce a una menor resistencia. En cambio, la solución de tratamiento de superficies, si contiene el silicato de alquilo o un oligómero del mismo en una concentración de menos del 0,005 % en masa, no logra formar suficientemente una capa de óxido de silicio compleja con el elemento metálico en el metal debido a la concentración excesivamente baja del silicato de alquilo u oligómero del mismo, y no logra ofrecer suficiente durabilidad de unión. La concentración del silicato de alquilo u oligómero del mismo en la solución de tratamiento de superficies es preferiblemente 0,01 % en masa o más, y más preferiblemente 0,02 % en masa o más. Además, la concentración del silicato de alquilo u oligómero del mismo en la solución de tratamiento de superficies es preferiblemente de menos del 0,5 % en masa y más preferiblemente de menos del 0,2 % en masa.

La solución de tratamiento de superficies contiene el compuesto de silano orgánico en una concentración del 0,005 % en masa o más y menos del 1 % en masa. La solución de tratamiento de superficies, si contiene el compuesto de silano orgánico en una concentración del 1 % en masa o más, forma una capa de tratamiento de superficie que tiene un espesor excesivamente grande y conduce a una menor resistencia. Además, esta solución de tratamiento de superficies tiene de manera desventajosa una menor estabilidad. En cambio, la solución de tratamiento de superficies, si contiene el compuesto de silano orgánico en una concentración de menos del 0,005 %

en masa, no logra formar suficientemente una capa de tratamiento de superficie que contenga el compuesto de silano orgánico, debido a la concentración excesivamente baja del compuesto de silano orgánico y no ofrece suficiente durabilidad de la unión. La concentración del compuesto de silano orgánico en la solución de tratamiento de superficies es preferiblemente del 0,01 % en masa o más, y más preferiblemente del 0,02 % en masa o más.

5 Además, la concentración del compuesto de silano orgánico en la solución de tratamiento de superficies es preferiblemente de menos del 0,5 % en masa y más preferiblemente de menos del 0,2 % en masa.

En la presente invención, el tipo de silicato de alquilo u oligómero del mismo contenido en la solución de tratamiento de superficies es un silicato de tetraalquilo. Se prefiere un silicato de tetraalquilo o un oligómero del mismo que no genere subproductos que causen corrosión de la capa de revestimiento o deterioro de la resina adhesiva después de la reacción. Desde este punto de vista, silicatos de tetraalquilo tales como ortosilicato de tetrametilo, ortosilicato de tetraetilo y ortosilicato de tetrakispropilo, o un oligómero de los mismos, son preferidos. Entre estos, se prefiere el ortosilicato de tetraetilo o un oligómero del mismo desde el punto de vista de la eficiencia económica y la seguridad. Ejemplos de productos de polimerización incluyen oligómeros y similares. En este caso, la solución de tratamiento de superficies puede contener cada uno de diferentes silicatos de alquilo u oligómeros de los mismos solos o en combinación de dos o más de los mismos.

10

15

En la presente invención, el tipo de compuesto de silano orgánico contenido en la solución de tratamiento de superficies es un compuesto de silano que contiene dos grupos trialcoxisililo hidrolizables en una molécula del mismo. El compuesto de silano que contiene dos grupos trialcoxihidrolizables en una molécula del mismo no sólo forma un enlace denso de siloxano mediante autopolimerización, sino también tiene una alta reactividad con un óxido metálico para formar un enlace químicamente estable y permite que la capa de revestimiento resultante tenga una durabilidad en húmedo aún mejor. Además, la capa de tratamiento de silano orgánico tiene una alta solubilidad mutua con compuestos orgánicos tales como aceites de trabajo; aceites de prensado y otros aceites para máquinas; y adhesivos. La capa de revestimiento, incluso cuando se depositan sobre la misma aceites de trabajo, aceite de prensado y otros aceites para máquinas, puede mitigar la influencia de los aceites y desempeña el papel de eliminar o minimizar el deterioro en la durabilidad de la unión causado por dicha aplicación de aceite. El tipo de compuesto de silano no está particularmente limitado, pero se selecciona de compuestos de silano que contienen dos grupos trialcoxisililo hidrolizables en una molécula (compuestos de bis-silano), desde el punto de vista de la eficiencia económica. Los ejemplos no limitantes de tales compuestos de bisilano para uso en el presente documento incluyen bis(trialcoxisilil)etanos, bis(trialcoxisilil)bencenos, bis(trialcoxisilil)hexanos, bis(trialcoxisililpropil)aminas y bis(trialcoxisililpropil)tetrasulfuros. En particular, se prefiere el bis(trietoxisilil)etano (en lo sucesivo también denominado BTSE) desde el punto de vista de versatilidad y eficiencia económica. La solución de tratamiento de superficies puede contener cada uno de diferentes compuestos de silano orgánicos solos o en combinación de dos o más de los mismos.

20

25

30

35

Cuando la solución de tratamiento de superficies contiene un compuesto inorgánico en partículas que tiene un diámetro de 1 nm o más (en lo sucesivo, también denominado simplemente "compuesto inorgánico en partículas"), existe la posibilidad de que la capa de revestimiento formada tenga un espesor mayor y que la resistencia y durabilidad de la unión se deterioren. Por consiguiente, es preferible que la solución de tratamiento de superficies esté sustancialmente libre del compuesto inorgánico en partículas. El caso en el que "la solución de tratamiento de superficies está sustancialmente libre de un compuesto inorgánico en partículas" no se limita a una realización en la que el compuesto inorgánico en partículas no está contenido en absoluto, y está permitido que el compuesto inorgánico en partículas esté contenido a un nivel de impureza. Específicamente, se permite que el compuesto inorgánico en partículas esté contenido en una cantidad del 0,05 % en masa o menos en función de la cantidad total de la solución de tratamiento de superficies. Asimismo, ejemplos del compuesto inorgánico en partículas incluyen un sol de un óxido inorgánico tal como sílice y alúmina. El diámetro del compuesto inorgánico en partículas indica el diámetro del componente sólido después del secado de la solución de tratamiento mediante observación con un microscopio electrónico de transmisión (TEM), o el diámetro medido desde el contador de partículas en líquido de la solución de tratamiento diluida.

40

45

50

Cuando se desee, la solución de tratamiento de superficies puede incluir además uno o más componentes distintos del silicato de alquilo o un oligómero del mismo y el compuesto de silano orgánico, tal como un estabilizador y un adyuvante. Por ejemplo, la solución de tratamiento de superficies puede contener, como el estabilizador, un compuesto orgánico que está normalmente ejemplificado por ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 4 átomos de carbono tales como ácido fórmico y ácido acético; y alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono tales como metanol y etanol.

55

Un método para preparar la solución de tratamiento de superficies se ejemplifica mediante, pero sin limitación, el siguiente método de preparación.

60

Inicialmente, se añaden un compuesto de silano orgánico y una pequeña cantidad de ácido acético como catalizador a una mezcla de agua y un alcohol tal como etanol para permitir que el compuesto de silano orgánico se hidrolice completamente, para producir una solución acuosa de compuesto de silano orgánico. A continuación, se prepara una solución acuosa del silicato de alquilo o de su oligómero mediante un método similar, se mezclan las dos soluciones y la mezcla se diluye con agua para tener una concentración predeterminada, preparando así una

65

solución de tratamiento de superficies.

El silicato de alquilo o un oligómero del mismo es básico y fácil de polimerizar, y cuando se usa un compuesto básico como compuesto de silano orgánico, el silicato de alquilo o un oligómero del mismo puede polimerizarse excesivamente al mezclar las soluciones. Para evitar la polimerización excesiva, es preferible preparar una solución después de neutralizar previamente la solución de silano orgánico con ácido acético o similar.

La solución de tratamiento de superficies de acuerdo con la presente invención no está limitada en su uso, pero se puede utilizar ventajosamente para proporcionar una mejor durabilidad de la unión de diversos materiales metálicos que llevan una capa de óxido, p.ej. materiales de metales tales como aluminio, cobre, hierro y aceros, y titanio. En particular, la solución de tratamiento de superficies de acuerdo con la presente invención se puede utilizar ventajosamente para permitir que una aleación de aluminio tenga una mejor durabilidad de la unión.

La aleación de aluminio para uso en el presente documento no está limitada en su tipo y puede seleccionarse según sea apropiado dependiendo del uso previsto del miembro en el que se procesaron los materiales de aleación de aluminio, y puede seleccionarse entre varios tipos de aleaciones de aluminio sin tratamiento térmico o con tratamiento térmico prescritas en, o de acuerdo aproximadamente con, las normas JIS. Ejemplos específicos de aleaciones de aluminio sin tratamiento térmico incluyen aluminio puro (serie 1000), aleaciones de Al-Mn (serie 3000), aleaciones de Al-Si (serie 4000) y aleaciones de Al-Mg (serie 5000). Ejemplos específicos de aleaciones de aluminio con tratamiento térmico incluyen aleaciones de Al-Cu-Mg (serie 2000), aleaciones de Al-Mg-Si (serie 6000) y aleaciones de Al-Zn-Mg (serie 7000).

Por ejemplo, en el caso en el que se utilice un material de aleación de aluminio tratado con la solución de tratamiento de superficies de acuerdo con la presente invención para un miembro de automóvil, el material de aleación de aluminio tiene preferiblemente un límite elástico del 0,2 % de 100 MPa o más, desde el punto de vista de proporcionar suficiente fuerza. Ejemplos específicos de aleaciones de aluminio que pueden formar materiales de aleación de aluminio que tengan satisfactoriamente dicha propiedad incluyen aquellos que contienen una cantidad relativamente grande de magnesio, tal como aleaciones de aluminio de la serie 2000, la serie 5000, la serie 6000 y la serie 7000. Estas aleaciones pueden someterse a tratamiento térmico (revenido) según sea necesario. De estas diversas aleaciones de aluminio, preferiblemente se emplean aleaciones de aluminio de la serie 6000, porque estas aleaciones de aluminio tienen una excelente templabilidad por envejecimiento, requieren cantidades relativamente menores de elementos de aleación, producen chatarra capaz de ser reciclada con buena reciclabilidad y tienen una formabilidad excelente.

La aleación de aluminio a tratar con la solución de tratamiento de superficies de acuerdo con la presente invención es preferiblemente una aleación de aluminio que tiene una capa de óxido en al menos una parte de su superficie, donde la capa de óxido contiene Mg en un contenido del 0,1 % atómico o más y menos del 30 % atómico y tiene un contenido de Cu controlado a menos del 0,6 % atómico.

Esta aleación de aluminio contiene generalmente magnesio como elemento de aleación. Cuando la capa de óxido, que es un óxido complejo de aluminio y magnesio, se forma en la superficie de la aleación de aluminio, una capa de óxido de magnesio está presente enriquecida en la superficie. El trabajo intacto en este estado tiene una capa de óxido de magnesio excesivamente grueso y hace que la capa de tratamiento de superficie contenga una gran cantidad de magnesio, incluso cuando el trabajo se somete al tratamiento con la solución de tratamiento de superficies de acuerdo con la presente invención. La capa de tratamiento de superficie resultante formada de esta manera puede no tener suficiente resistencia como la propia capa de revestimiento y puede tener una adhesividad inicial más baja.

Además, la capa de óxido enriquecida con Mg también provoca hidratación en la interfaz con la capa de resina adhesiva y corrosión del sustrato en un ambiente cálido y húmedo bajo el cual la humedad, oxígeno, iones cloruro y cualquier otra sustancia pueden introducirse en el material. Esto hace que la aleación de aluminio después del tratamiento de superficie tenga una menor durabilidad de la unión. Específicamente, la capa de óxido, si contiene Mg en un contenido del 30 % atómico o más, tiende a hacer que la aleación de aluminio después del tratamiento de superficie tenga una menor adhesividad inicial y una menor durabilidad de la unión. Por consiguiente, la capa de óxido de la aleación de aluminio tiene preferiblemente un contenido de Mg de menos del 30 % atómico. Esto permite que el artículo resultante tenga una mayor adhesividad inicial y una mejor durabilidad de la unión. El contenido de Mg en la capa de óxido de la aleación de aluminio es más preferiblemente de menos del 25 % atómico, aún más preferiblemente menos del 20 % atómico y particularmente preferiblemente menos del 10 % atómico, desde el punto de vista de proporcionar una mayor adhesividad inicial y una mejor durabilidad de la unión. En cambio, el contenido de Mg en la capa de óxido de la aleación de aluminio es, en términos de un límite inferior, preferiblemente del 0,1 % atómico o más desde el punto de vista de la eficiencia económica.

La presencia de un exceso de Cu en la superficie de la capa de óxido hace que la capa de tratamiento de superficie contenga una cantidad excesiva de Cu y hace que el artículo tenga una menor durabilidad de la unión, donde la capa de tratamiento de superficie se forma mediante el tratamiento de superficie con la solución de tratamiento de superficie de acuerdo con la presente invención. Por consiguiente, el contenido de Cu en la capa de óxido de la

aleación de aluminio se controla preferiblemente a menos del 0,6 % atómico, y más preferiblemente se controla a menos del 0,5 % atómico.

5 El contenido de Mg o el contenido de Cu en la capa de óxido de la aleación de aluminio se puede ajustar o controlar controlando adecuadamente diversas condiciones en un tratamiento de grabado tal como lavado con ácido y/o lavado con álcali, donde las condiciones se ejemplifican por el tiempo de tratamiento, temperatura de tratamiento y concentración y pH del agente líquido. El contenido de Mg o el contenido de Cu en la capa de óxido de la aleación de aluminio se puede medir mediante espectroscopia de emisión óptica de descarga luminosa (GD-OES).

10 (Método para tratar superficies metálicas)

A continuación, se describe el método para tratar una superficie metálica con la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la presente invención.

15 El método para tratar una superficie metálica con la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la presente invención incluye aplicar la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas sobre una superficie de un metal para formar una capa de tratamiento de superficie de modo que la capa de tratamiento de superficie después del secado esté presente en una cantidad de 0,5 mg/m² o más y 20 mg/m² o menos. La solución de tratamiento de superficies se puede aplicar parcial o totalmente sobre la superficie del metal.

20 La solución de tratamiento de superficies se puede aplicar mediante una técnica tal como tratamiento de inmersión, pulverización, revestimiento mediante rodillo, revestimiento de barra o revestimiento electrostático. Después del tratamiento de la superficie, la elevación puede realizarse o no, pero preferiblemente no se realiza, para proporcionar eficazmente estabilidad y densidad satisfactorias de la capa de revestimiento. Ejemplos específicos de un líquido limpiador para uso en enjuague incluyen agua, alcoholes y similares.

25 La solución de tratamiento de superficies después de la aplicación se puede secar calentando según sea necesario. La temperatura de calentamiento es preferiblemente de 70 °C o más, más preferiblemente 80 °C o más e incluso más preferiblemente 90 °C o más. La temperatura de calentamiento es preferiblemente de 200 °C o menos, más preferiblemente de 190 °C o menos, e incluso más preferiblemente 180 °C o menos, porque calentar a una temperatura excesivamente alta puede afectar a las propiedades del metal. El tiempo de secado es preferiblemente de 2 segundos o más, más preferiblemente 5 segundos o más, y aún más preferiblemente 10 segundos o más, mientras que el tiempo de secado puede variar dependiendo de la temperatura de calentamiento. En cambio, el tiempo de secado es preferiblemente de 20 minutos o menos, más preferiblemente 5 minutos o menos, y aún más preferiblemente 2 minutos o menos.

30 Desde el punto de vista de proporcionar de manera suficientemente efectiva una mejor durabilidad de la unión, la masa de revestimiento de la solución de tratamiento de superficies se ajusta preferiblemente de modo que la capa de revestimiento después del secado esté presente en una cantidad de 1 mg/m² o más y 15 mg/m² o menos. Además, la masa de revestimiento de la solución de tratamiento de superficies se ajusta más preferiblemente de manera que la capa de revestimiento después del secado esté presente en una cantidad de 1,5 mg/m² o más y 10 mg/m² o menos. La solución de tratamiento de superficies, si se aplica en una masa de revestimiento excesivamente pequeña, es posible que no se forme una capa de revestimiento y no se pueda proporcionar una buena durabilidad de la unión. La solución de tratamiento de superficies, si se aplica en una masa excesivamente grande de revestimiento, puede formar una capa de tratamiento de superficie excesivamente gruesa y puede provocar que el artículo sufra un deterioro en la durabilidad de la unión debido al desprendimiento o separación dentro de la capa de tratamiento de superficie. Además, se supone que dicha capa de tratamiento de superficie excesivamente gruesa puede someterse normalmente a una etapa de desengrase-decapado para pintar después de una etapa de ensamblaje de un automóvil y, en este caso, la capa de tratamiento de superficie apenas se elimina con esta etapa y puede afectar negativamente a la adherencia de la pintura.

35 El metal que se va a someter al tratamiento con la solución de tratamiento de superficies de acuerdo con la presente invención se somete preferiblemente a un tratamiento de grabado como pretratamiento. Esto se prefiere desde el punto de vista de proporcionar uniformidad en el tratamiento.

40 En el tratamiento de grabado, al menos uno de un tratamiento con una solución ácida (lavado ácido) y un tratamiento con una solución alcalina (lavado alcalino o desengrasado alcalino) se realiza parcial o totalmente sobre la superficie del metal. Un agente líquido para uso en lavado ácido (agente de lavado ácido) puede seleccionarse de, pero sin limitación, soluciones que contienen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido fluorhídrico. El agente de lavado ácido puede contener un tensioactivo para ofrecer una mayor capacidad desengrasante. Las condiciones para el lavado con ácido se pueden establecer según sea apropiado teniendo en cuenta la composición química del material metálico o el espesor de la capa de óxido, y no están limitadas. Por ejemplo, el lavado con ácido se puede realizar a un pH de 2 o menos y una temperatura de tratamiento de 10 °C a 80 °C durante un tiempo de tratamiento de 1 a 120 segundos.

45 Un agente líquido para uso en el lavado alcalino (desengrasante alcalino) tampoco está limitado pero puede

seleccionarse de soluciones que contienen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en hidróxido de sodio e hidróxido de potasio. Las condiciones para el tratamiento con la solución alcalina se pueden establecer según sea apropiado teniendo en cuenta la composición química del material metálico o el espesor de la capa de óxido, y no están limitadas. Por ejemplo, el lavado con álcali se puede realizar a un pH de 10 o más y una temperatura de tratamiento de 10 °C a 80 °C durante un tiempo de tratamiento de 1 a 120 segundos.

Después de lavar con cada agente líquido, preferiblemente se realiza un enjuague. El enjuague se puede realizar normalmente, pero no de forma limitante, mediante pulverización o inmersión. Ejemplos específicos de un líquido limpiador para uso en el enjuague incluyen agua industrial, agua pura y agua de intercambio iónico.

(Artículo unido, incluido el artículo metálico tratado superficialmente)

El artículo metálico tratado superficialmente con la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la presente invención también se denomina en lo sucesivo "artículo metálico tratado superficialmente". El artículo metálico tratado superficialmente resiste el deterioro de la fuerza de unión y ofrece una excelente durabilidad de la unión incluso cuando se expone a un ambiente cálido y húmedo. En este caso, el artículo metálico tratado superficialmente se puede unir a otro miembro a través de una resina adhesiva para formar un artículo unido. La categoría del otro miembro incluye, por ejemplo, otros artículos metálicos tratado superficialmente, otros artículos metálicos no tratados superficialmente y artículos moldeados de resina y similares.

La resina adhesiva no está limitada y puede seleccionarse entre resinas adhesivas utilizadas convencionalmente para unir materiales de aleación de aluminio, tales como resinas epoxi, resinas de uretano, resinas de nitrilo, resinas de nailon y resinas acrílicas. La capa de la resina adhesiva puede tener un espesor de preferiblemente, pero no de forma limitante, 10 µm a 500 µm, y más preferiblemente de 50 µm a 400 µm, desde el punto de vista de proporcionar una mayor fuerza de unión.

Los demás artículos metálicos sin tratamiento superficial pueden fabricarse a partir de materiales metálicos como los materiales metálicos a partir de los cuales se fabrican los artículos metálicos y se someten a un tratamiento de superficie.

Los ejemplos específicos del artículo moldeado de resina para uso en el presente documento incluyen artículos moldeados de plástico reforzado con fibra hechos de diversos plásticos reforzados con fibra, tales como plásticos reforzados con fibra de vidrio (GFRP), plásticos reforzados con fibra de carbono (CFRP), plásticos reforzados con fibra de boro (BFRP), plásticos reforzados con fibra de aramida (AFRP, KFRP), • plásticos reforzados con fibra de polietileno (como DFRP) y plásticos reforzados con ZYLON (ZFRP). El uso de cualquiera de estos artículos moldeados de plástico reforzado con fibras permite reducir el peso del artículo unido manteniendo al mismo tiempo su resistencia a un cierto nivel.

Aparte de los plásticos reforzados con fibra, el artículo moldeado de resina también puede estar fabricado a partir de plásticos técnicos no reforzados con fibras tales como polipropilenos (PP), resinas de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poliuretanos (PU), polietilenos (PE), poli(cloruro de vinilo) (PVC), nailon 6, nailon 66, poliestirenos (PS), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliamidas (PA), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y politalamidas (PPA).

[Método de producción de artículos unidos]

Un método, en particular, el método de unión, para producir el artículo unido se puede emplear cualquier método de unión convencional o conocido. Normalmente, se puede formar una capa de resina adhesiva sobre el material de aleación de aluminio, pero no de modo limitante, utilizando una lámina adhesiva previamente preparada a partir de la resina adhesiva, o pulverizando o aplicando la resina adhesiva sobre la capa de tratamiento de superficie.

En el caso en el que el artículo unido de acuerdo con la presente realización emplee un material de aleación de aluminio que incluye dos capas de tratamiento de superficie como ambas capas superficiales del mismo (no mostradas), el artículo unido puede incluir además el material de aleación de aluminio mencionado anteriormente, u otro material de aleación de aluminio que no incluye la capa de tratamiento de superficie, o un artículo moldeado de resina, unido a través de la resina adhesiva o una capa de la resina adhesiva a la capa de tratamiento de superficie.

El material de aleación de aluminio producido se puede revestir con un aceite de máquina tal como un aceite de prensado antes de la preparación del artículo unido, o antes de procesarlo en un miembro de automóvil. El aceite de prensado para uso en el presente documento se selecciona principalmente de aquellos que contienen un componente éster. Los métodos y condiciones para revestir el material de aleación de aluminio con el aceite de prensado no están limitados y pueden seleccionarse de una amplia variedad de métodos y condiciones para el revestimiento general con un aceite de prensado. Por ejemplo, el revestimiento se puede realizar sumergiendo el material de aleación de aluminio en un aceite de prensado que contiene oleato de etilo como componente éster. El componente éster para su uso en el presente documento no se limita a oleato de etilo, sino que también puede seleccionarse de diversos componentes éster tales como estearato de butilo y monoestearato de sorbitán.

El artículo unido también puede revestirse con un aceite de prensado antes de procesarlo en un miembro de automóvil, tal como con el material de aleación de aluminio.

5 Ejemplos

En lo sucesivo en el presente documento, los efectos de la presente invención se describen concretamente con referencia a ejemplos de la presente invención y ejemplos comparativos. En los ejemplos, se trataron superficies metálicas y se evaluaron propiedades tales como la durabilidad de la unión mediante los métodos en las condiciones que se mencionan a continuación.

<Ejemplo 1>

Se preparó una lámina laminada en frío de una aleación de aluminio que tenía un espesor de 1 mm utilizando una aleación de aluminio de la serie 6000 de acuerdo con JIS 6016 (Mg: 0,54 % en masa; Si: 1,11 % en masa; y Cu: 0,14 % en masa). La lámina laminada en frío se cortó en una pieza que tenía una longitud de 100 mm y una anchura de 25 mm y se usó como sustrato. El sustrato se sometió a un tratamiento térmico hasta alcanzar una temperatura del sustrato de 550 °C, seguido de enfriamiento.

A continuación, el sustrato se sometió a desengrase alcalino con una solución acuosa que contenía hidróxido de potasio y que tenía un pH de 13, a 50 °C durante 40 segundos, se sometió además a lavado con ácido, con una solución que contiene ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico y que tiene un pH de 1, a una temperatura de 50 °C durante un tiempo de tratamiento de 40 segundos, seguido de enjuague y secado.

Aparte de esto, se preparó otra solución mezclando 1,0 g de bis(trietoxisilil)etano (BTSE) como organosilano con 2,0 g de etanol, 0,001 g de ácido acético y 1 g de agua, seguido de agitación durante una noche. A continuación, la solución resultante se diluyó adicionalmente con agua hasta 10 ml y se obtuvo una solución acuosa de BTSE. Además, se mezclaron 1,0 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) como silicato con 5,0 g de etanol, 0,001 g de ácido acético y 1 g de agua, seguido de agitación. A continuación, la solución resultante se diluyó adicionalmente con agua hasta 10 ml y se obtuvo una solución acuosa de TEOS. Se mezclaron 1 ml de la solución acuosa de BTSE y 2 ml de la solución acuosa de TEOS, y la mezcla en reposo se diluyó adicionalmente con agua hasta 100 ml, y se obtuvo una solución mixta de TEOS-BTSE (solución de tratamiento de superficies). La solución de tratamiento de superficies resultante contenía TEOS en una concentración del 0,2 % en masa y BTSE en una concentración del 0,1 % en masa. Además, la solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5.

Después, se aplicaron 100 µl de solución de tratamiento de superficies, uniformemente sobre la superficie del sustrato usando un revestidor de barra, se secó calentando a 100 °C durante 1 minuto y se obtuvo un artículo tratado en superficie. La capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 5,7 mg/m².

A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo 2>

Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo 2 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,065 % en masa y BTSE en una concentración del 0,025 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 6,0 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 2,1 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo 3>

Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo 3 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,325 % en masa y BTSE en una concentración del 0,41 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 4,5 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 10,8 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo 4>

Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo 4 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,13 % en masa y BTSE en una concentración del 0,04 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5,5 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 1,1 mg/m². A

continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo 5>

5 Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo 5 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,07 % en masa y BTSE en una concentración del 0,01 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5,5 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 1,4 mg/m². A
10 continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo 6>

15 Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo 6 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,2 % en masa y BTSE en una concentración del 0,9 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 4,5 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 16 mg/m². A continuación, se
20 diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo 7>

25 Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo 7 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene un oligómero de TEOS como silicato, en lugar de TEOS, en una concentración del 0,15 % en masa y BTSE en una concentración del 0,2 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5,0 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 6,5 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la
30 concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo 8>

35 Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo 8 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,05 % en masa y bistrictoxisililbenceno (BTSE), como organosilano, en una concentración del 0,04 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5,0 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 2,1 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la
40 concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo de referencia 9>

45 Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo 9 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,009 % en masa y aminopropiltrióxidosilano (APS), como organosilano, en una concentración del 0,015 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5,5 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 0,6 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la
50 concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo 10>

55 Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo 10 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,019 % en masa, APS como organosilano en una concentración del 0,005 % en masa y BTSE como organosilano en una concentración del 0,02 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5,5 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 1,1 mg/m². A continuación, se diluyó un
60 aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

<Ejemplo Comparativo 1>

65 Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo Comparativo 1 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,325 % en masa y BTSE en una concentración del 2 % en masa. La solución de tratamiento de

superficies tenía un pH de 4,0 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 28 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

5

<Ejemplo Comparativo 2>

Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo Comparativo 2 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,025 % en masa y BTSE en una concentración del 0,004 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 6,5 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 0,4 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie, y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

10

15

<Ejemplo Comparativo 3>

Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo Comparativo 3 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 1,5 % en masa y BTSE en una concentración del 0,03 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5,0 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 21 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

20

25

<Ejemplo Comparativo 4>

Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo Comparativo 4 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS en una concentración del 0,003 % en masa y BTSE en una concentración del 0,1 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5,0 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 0,4 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

30

35

<Ejemplo Comparativo 5>

Se preparó un artículo tratado en superficie en el Ejemplo Comparativo 5 mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de una solución de tratamiento de superficies que contiene TEOS como silicato en una concentración del 0,1 % en masa, un sol de sílice que tiene un diámetro de 4 nm, como silicato, en una concentración del 0,1 % en masa, y BTSE en una concentración del 0,1 % en masa. La solución de tratamiento de superficies tenía un pH de 5,0 y la capa de revestimiento después del secado estaba presente en una cantidad de 10,1 mg/m². A continuación, se diluyó un aceite de prensado con tolueno para ajustar la concentración, se aplicó sobre el artículo tratado en superficie y se secó para que esté presente en una masa de revestimiento de 1 g/m² después del secado.

40

45

<Medición de la cantidad de capa de revestimiento>

La cantidad de capa de revestimiento formada se midió mediante análisis de fluorescencia de rayos X. Específicamente, el contenido de silicio de la capa de revestimiento se midió usando fluorescencia de rayos X, y la intensidad de la fluorescencia de rayos X se convirtió en la masa de revestimiento usando una curva de calibración. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

50

<Tasa de fallo cohesivo (durabilidad de la unión)>

Las FIG. 1A y FIG. 1B son una vista lateral y una vista en planta, respectivamente, de una muestra de ensayo unida e ilustran esquemáticamente cómo medir una tasa de fallo cohesivo. Como se ilustra en las FIG. 1A y 1B, dos muestras de ensayo 31a y 31b (25 mm de anchura) que tenían la misma configuración se superpusieron parcialmente entre sí en los bordes con una longitud de superposición de 10 mm (área adhesiva: 25 mm por 10 mm) y se unieron entre sí usando una resina adhesiva que contiene resina epoxi termoendurecible.

55

60

La resina adhesiva 35 utilizada en el presente documento era una resina adhesiva que contenía resina epoxi termoendurecible (que contenía una resina epoxi de bisfenol-A en un contenido del 40 % en masa al 50 % en masa). La resina adhesiva 35 se combinó con una pequeña cantidad de perlas de vidrio (que tenían un tamaño de partícula promedio de 250 µm) para ajustar el espesor de la capa de resina adhesiva de 35 a 250 µm.

65

ES 2 973 444 T3

El artículo aislante se secó a temperatura ambiente durante 30 minutos después del solapamiento y luego se calentó a 170 °C durante 20 minutos para lograr su termoestabilidad. Luego se dejó reposar el artículo a temperatura ambiente durante 24 horas y se obtuvo una muestra de ensayo unida.

- 5 La muestra de ensayo unida preparada se mantuvo en un ambiente cálido y húmedo a una temperatura de 50 °C y una humedad relativa del 95 % durante 30 días, luego se tiró de ella usando un comprobador de tracción a una velocidad de 50 mm/min, y se evaluó la tasa de fallo cohesivo de la resina adhesiva en la porción unida. La tasa de fallo cohesivo se calculó de acuerdo con la siguiente expresión matemática 1. En la siguiente expresión matemática 1, una de las dos probetas que constituyen la muestra de ensayo unida después de tirar de ella se definió como una muestra de ensayo "a", y la otra se definió como una muestra de ensayo "b".

[Expresión matemática 1]

Tasa de fallo cohesivo (%)

$$= 100 - \left(\frac{\text{Área de descascarillado interfacial de la probeta "a"}}{\text{Área unida de la probeta "a"}} \times 100 + \frac{\text{Área de descascarillado interfacial de la probeta "b"}}{\text{Área unida de la probeta "b"}} \times 100 \right)$$

- 20 Se prepararon tres muestras de ensayo unidas para cada condición de ensayo y el promedio de tres mediciones se definió como la tasa de fallo cohesivo. De acuerdo con los criterios de evaluación, se evaluó que una muestra que tenía una tasa de fallo cohesivo de menos del 60 % tenía una durabilidad de unión deficiente (D); se evaluó que una muestra que tenía una tasa de fallo cohesivo del 60 % o más y menos del 70 % tenía una durabilidad de unión algo buena (C); se evaluó que una muestra que tenía una tasa de fallo cohesivo del 70 % o más y menos del 90 % tenía buena durabilidad de unión (B); y se evaluó que una muestra que tenía una tasa de fallo cohesivo del 90 % o más tenía una excelente durabilidad de unión (A). Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Solución de tratamiento de superficies			Organosilano	Concentración (% en masa)	Cantidad de capa de revestimiento (mg/m ²)	Evaluación
	Silicato	Concentración (% en masa)	Concentración (% en masa)				
Ejemplo 1	TEOS	0,2	0,1	BTSE	5,7	A	
Ejemplo 2	TEOS	0,065	0,025	BTSE	2,1	A	
Ejemplo 3	TEOS	0,325	0,41	BTSE	10,8	B	
Ejemplo 4	TEOS	0,013	0,04	BTSE	1,1	B	
Ejemplo 5	TEOS	0,07	0,01	BTSE	1,4	B	
Ejemplo 6	TEOS	0,2	0,9	BTSE	16	C	
Ejemplo 7	TEOS (oligómero)	0,15	0,2	BTSE	6,5	A	
Ejemplo 8	TEOS	0,05	0,04	BTSE	2,1	A	
Ejemplo 9#	TEOS	0,009	0,015	APS	0,6	B	
Ejemplo 10	TEOS	0,019	0,005	APS	1,1	C	
Ejemplo Comparativo 1	TEOS	0,32	2	BTSE	28	D	
Ejemplo Comparativo 2	TEOS	0,025	0,004	BTSE	0,4	D	
Ejemplo Comparativo 3	TEOS	1,5	0,03	BTSE	21	D	
Ejemplo Comparativo 4	TEOS	0,003	0,1	BTSE	0,4	D	
Ejemplo Comparativo 5	TEOS Sol de sílice	0,1	0,1	BTSE	10,1	D	

Ejemplo de referencia útil para comprender la invención

La muestra de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 1 se trató con la solución de tratamiento de superficies que contenía el compuesto de silano orgánico en una concentración superior al intervalo especificado en la presente invención y ofreció una durabilidad de unión deficiente.

- 5 La muestra de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 2 se trató con la solución de tratamiento de superficies que contenía el compuesto de silano orgánico en una concentración inferior al intervalo especificado en la presente invención y ofreció una durabilidad de unión deficiente.

- 10 La muestra de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 3 se trató con la solución de tratamiento de superficies que contenía el silicato de alquilo en una concentración superior al intervalo especificado en la presente invención y ofrecía una durabilidad de unión deficiente.

- 15 La muestra de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 4 se trató con la solución de tratamiento de superficies que contenía el silicato de alquilo en una concentración inferior al intervalo especificado en la presente invención y ofrecía una durabilidad de unión deficiente.

La muestra de acuerdo con el Ejemplo Comparativo 5 se trató con la solución de tratamiento de superficies que contenía el sol de sílice que tenía un diámetro de 1 nm o más y ofrecía una durabilidad de unión deficiente.

- 20 En cambio, las muestras de acuerdo con los Ejemplos 1 a 8 y 10, que cumplan las condiciones especificadas en la presente invención, ofrecían una buena durabilidad de la unión.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una solución acuosa para el tratamiento de una superficie metálica, que comprende: un silicato de alquilo o un oligómero del mismo en una concentración del 0,005 % en masa o más y menos del 1 % en masa, en donde el silicato de alquilo es un silicato de tetraalquilo; y un compuesto de silano orgánico en una concentración del 0,005 % en masa o más y menos del 1 % en masa, en donde el compuesto de silano orgánico es un compuesto de silano que contiene dos grupos trialcóxisililo hidrolizables en una molécula del mismo, en donde la solución acuosa tiene un pH de 2 o más y 7 o menos.
- 10 2. La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el silicato de alquilo u oligómero del mismo está presente en una concentración del 0,01 % en masa o más y menos del 0,5 % en masa.
- 15 3. La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el silicato de alquilo u oligómero del mismo está presente en una concentración del 0,02 % en masa o más y menos del 0,2 % en masa.
- 20 4. La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que un compuesto inorgánico en partículas que tiene un diámetro de 1 nm o más está contenido en una cantidad de 0,05 % en masa o menos basado en la cantidad total de la solución de tratamiento de superficies.
- 25 5. La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de silano orgánico está presente en una concentración del 0,01 % en masa o más y menos del 0,5 % en masa.
- 30 6. La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de silano orgánico está presente en una concentración del 0,02 % en masa o más y menos del 0,2 % en masa.
- 35 7. La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el pH de la solución acuosa es 6 o menos.
- 40 8. La solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además, como estabilizador, al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un alcohol que tiene de 1 a 4 átomos de carbono y un ácido carboxílico que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.
- 45 9. Un método para tratar una superficie metálica con la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el método aplicar la solución acuosa sobre una superficie de un metal para formar una capa de tratamiento de superficie de modo que la capa de tratamiento de superficie después del secado esté presente en una cantidad de 0,5 mg/m² o más y 20 mg/m² o menos.
- 50 10. El método para tratar una superficie metálica de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el metal es una aleación de aluminio.
11. Un artículo unido que comprende: artículos metálicos tratados con la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8; y una resina adhesiva a través de la cual los artículos metálicos se unen entre sí.
12. Un artículo unido que comprende: un artículo metálico tratado con la solución acuosa para el tratamiento de superficies metálicas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8; un artículo moldeado con resina; y una resina adhesiva a través de la cual el artículo metálico y el artículo moldeado de resina se unen entre sí.

FIG. 1A

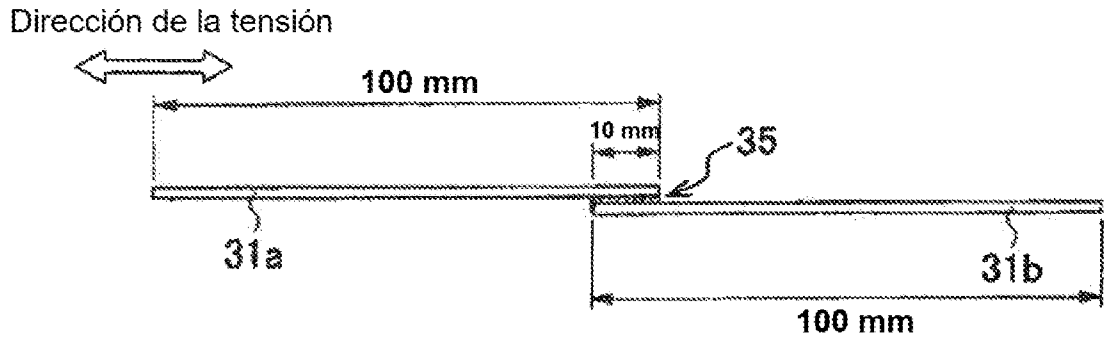


FIG. 1B

