



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0708473-0 A2**

(22) Data de Depósito: 01/03/2007
(43) Data da Publicação: 31/05/2011
(RPI 2108)



* B R P I 0 7 0 8 4 7 3 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*
C23C 22/48 2006.01
B32B 15/04 2006.01
C09D 183/08 2006.01
C25D 9/10 2006.01

(54) Título: **COMPOSIÇÕES PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL, MÉTODO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL E MATERIAL DE METAL**

(30) Prioridade Unionista: 01/03/2006 JP 2006-054859

(73) Titular(es): Chemetall GMBH

(72) Inventor(es): Thomas Kolberg, Toshio Inbe

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007053973 de 01/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/100065 de 07/09/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL, MÉTODO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL E MATERIAL DE METAL. A presente invenção refere-se a uma composição para tratamento de superfície de metal que permite formar uma película de revestimento de conversão química que atinge encobrimento de superfície de base, adesão de revestimento e resistência à corrosão suficientes. São também descritos um método de tratamento de superfície de metal e um material de metal. É especificamente descrita uma composição para tratamento de superfície de metal contendo um composto zircônio e/ou um composto titânio, e um organossiloxano que é um produto de policondensação de um organossilano e tem pelo menos dois grupos amino em uma molécula. A taxa de policondensação do organossiloxano representada pela fórmula matemática (1) abaixo não é menos do que 40%. O teor do composto zircônio e/ou composto titânio na composição de tratamento de superfície de metal e o teor de organossiloxano na composição de tratamento de superfície de metal estão em valores predeterminados, enquanto a razão de massa do elemento zircônio e/ou do elemento titânio contido no composto zircônio e/ou composto titânio com relação ao elemento silício contido no organossiloxano está em um valor predeterminado. Taxa de policondensação % = massa de organossiloxano x 100 / (massa de organossilano não-reagido + massa de organossiloxano) (1)

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COMPOSIÇÕES PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL, MÉTODO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL E MATERIAL DE METAL**".

Campo da Técnica

5 A presente invenção refere-se a uma composição de tratamento de superfície de metal para uso em tratamento de superfície de metal, um método de tratamento de superfície de metal para tratar a superfície de um material de metal usando a composição de tratamento de superfície e um material de metal tratado com o método de tratamento de superfície de me-
10 tal.

Técnica Anterior

Quando um artigo a ser processado deve ser revestido, ele é geralmente submetido a tratamento de superfície do ponto de vista de assegurar a resistência à corrosão e adesividade de uma película de revestimen-
15 to. Em particular, quando um metal (material de metal, estrutura de metal) deve ser revestido, a superfície de metal é submetida a tratamento de conversão química (tratamento de superfície) para formar quimicamente uma película de revestimento de conversão química.

Um exemplo do tratamento de conversão química é tratamento de conversão de cromato com uma composição contendo cromato; no en-
20 tanto, efeitos adversos do cromo foram notados. Nos últimos anos, um agente de tratamento de fosfato de zinco (tratamento com fosfato de zinco), tem sido amplamente usado como um agente de tratamento livre de cromo (agente de tratamento de superfície, agente de tratamento de conversão química) (vide, por exemplo, Documento de Patente 1).
25

No entanto, o agente de tratamento de fosfato de zinco é altamente reativo devido ao alto teor de íons de metal e ácidos que ele contém, uma vez que este agente de tratamento oferece um impacto desfavorável sobre ambos o custo e a capacidade de trabalho durante tratamento de dre-
30 nagem. Ainda, tratamento de superfície de metal com o agente de tratamento de fosfato de zinco envolve a geração e sedimentação de sais insolúveis em água. Tais precipitados são geralmente referidos como sedimento, e a

remoção e descarte de sedimento geram um custo indesejável adicional.

Ainda, o uso de íons de fosfato não é preferido porque eles podem afetar o ambiente através de eutroficação, e o tratamento de efluente de íon de fosfato requer trabalho considerável. Além disso, tratamento de superfície de metal com o agente de tratamento de fosfato de zinco requer ajuste de superfície, que pode prolongar o processo de tratamento total.

Em adição ao agente de tratamento de fosfato de zinco e agente de tratamento de conversão de cromato, um agente de tratamento de conversão química contendo um composto zircônio é conhecido (vide, por exemplo, Documento de Patente 2). O agente de tratamento de conversão química, incluindo um composto zircônio, contém menos íons de metal e ácidos, e então não é reativo. Isto oferece uma vantagem de custo favorável e capacidade de trabalho aperfeiçoada durante tratamento de drenagem. Tal agente de tratamento de conversão química é também superior ao agente de tratamento de fosfato de zinco acima descrito com relação à inibição de geração de sedimento.

No entanto, a película de revestimento de conversão química formada com o agente de tratamento, incluindo um composto zircônio, pode não ter melhor adesividade a uma película de revestimento obtida através de eletrodeposição catiônica ou similar, comparado com aquela obtida com o uso de um agente de tratamento de fosfato de zinco. Deste modo, o agente de tratamento, incluindo um composto zircônio, foi combinado com íons de fosfato ou outros componentes a fim de melhorar suas propriedades adesivas e resistência à corrosão. No entanto, a combinação de íons de fosfato pode causar a eutroficação acima descrita.

É também provido um agente de tratamento de conversão química, o qual inclui um composto zircônio e um agente de acoplamento silano contendo grupo amino a fim de melhorar a adesividade (por exemplo, vide Documento de Patente 3). Através do uso do agente de tratamento de conversão química, zircônio serve como um componente de formação de película de uma película de revestimento de conversão química, e o agente de acoplamento silano contendo grupo amino melhora a adesividade entre uma

película de revestimento de conversão química e uma película de revestimento agindo não apenas sobre a superfície do material de metal, mas também sobre a película de revestimento formada após o tratamento de conversão química.

5 Documento de Patente 1: Pedido de Patente Não-examinado Japonês Nº de Publicação H10-204649.

Documento de Patente 2: Pedido de Patente Não-examinado Japonês Nº de Publicação H7-310189

10 Documento de Patente 3: Pedido de Patente Não-examinado Japonês Nº de Publicação 2004-218070

Descrição da Invenção

Problemas a serem resolvidos pela Invenção.

15 No entanto, sob as presentes circunstâncias onde técnicas de tratamento de superfície sofisticadas são requeridas, é um objetivo desenvolver uma composição de tratamento de superfície de metal à base de zircônio que oferece propriedades de ocultação de metal de base, adesividade de película de revestimento e resistência à corrosão aperfeiçoadas.

20 Estabilidade em armazenamento maior da composição de tratamento de superfície de metal é também necessária porque se uma composição de tratamento de superfície de metal a ser repetidamente usada tiver estabilidade em armazenamento pobre, sua eficácia vai deteriorar em um período de tempo curto após ser posta em uso, o que vai resultar na falha da formação de uma película de revestimento de conversão química capaz de oferecer propriedades de ocultação de metal de base original, adesividade
25 de película de revestimento e resistência à corrosão. Em particular, as composições de tratamento de superfície de metal para materiais de metal grandes, tal como carrocerias ou partes de automóvel, são usadas em banhos de tratamento de tamanho muito grande, e, então, é um objetivo prolongar o tempo de vida dessas composições.

30 A presente invenção foi feita em vista dos problemas acima descritos, e um objetivo dela é prover: uma composição de tratamento de superfície de metal incluindo pelo menos um de um composto zircônio e um titâ-

nio, capaz de formar uma película de revestimento de conversão química que pode oferecer propriedades de ocultação de metal de base, adesividade de película de revestimento e resistência à corrosão aperfeiçoadas, e tendo excelente estabilidade em armazenamento; um método de tratamento de superfície de metal para tratamento da superfície de um material de metal usando a composição de tratamento de superfície de metal; e um material de metal tratado com o método de tratamento de superfície de metal.

Meios para Resolver o Problema

Os inventores da presente invenção estudaram a fundo uma abordagem que pode ser usada para resolver os problemas acima descritos. Como resultado, foi constatado que os problemas acima descritos são resolvidos por uma composição de tratamento de superfície de metal à base de zircônio e/ou titânio incluindo um organossiloxano, que é um policondensado de organossilano e tem em uma molécula dele pelo menos dois grupos amino, onde o teor de elemento zircônio e/ou elemento titânio, o teor do organossiloxano, a razão de massa do elemento zircônio e/ou elemento titânio para o organossiloxano e o Grau de policondensação que segue são especificados, e a invenção foi terminada. Mais especificamente, a invenção provê o que segue.

De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção, uma composição de tratamento de superfície de metal para uso em tratamento de superfície de metal incluindo: pelo menos um composto selecionado do grupo de compostos consistindo em um composto zircônio e um composto titânio; e um organossiloxano que é um policondensado de organossilano e tem em uma molécula dele pelo menos dois grupos amino, onde o grau de policondensação do organossiloxano representado pela fórmula (1) que segue (daqui em diante referido como Grau de policondensação) é pelo menos 40%, o teor do composto selecionado de pelo menos um composto do grupo consistindo em um composto zircônio e um composto titânio na composição de tratamento de superfície de metal é de a partir de 10 ppm a 10000 ppm com relação ao elemento metal, o teor do organossiloxano na composição de tratamento de superfície de metal é de a partir de 1 ppm a 2000 ppm com

relação ao elemento silício e a razão de massa do elemento selecionado de pelo menos um elemento do grupo consistindo em um elemento zircônio e o elemento titânio contido no composto zircônio e no composto titânio, respectivamente, para um elemento silício contido no organossiloxano é de a partir de 0,5 a 500.

$$\text{Grau de policondensação \%} = \frac{\text{massa de organossiloxano} \times 100}{\text{massa de organossilano não-reagido} + \text{massa de organossiloxano}}$$

Fórmula (1)

onde a massa do organossiloxano refere-se à massa de total de dímeros e oligômeros maiores do organossilano, e não inclui a massa de organossilano não-reagido.

Em um segundo aspecto da composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito no primeiro aspecto da presente invenção, a razão de massa de total de trimeros e oligômeros maiores do organossilano para o total do organossilano não-reagido e dímeros do organossilano é um ou mais no organossilano.

Em um terceiro aspecto da composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito no primeiro ou segundo aspecto da presente invenção, o organossilano tem dois ou mais grupos no total selecionados de grupos amino e grupos imino.

Em um quarto aspecto da composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos primeiro a terceiro aspectos da presente invenção, o organossiloxano é resistente à dissociação em organossilano.

Em um quinto aspecto da composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito no quarto aspecto da presente invenção, o organossilano tem um grupo amino em uma extremidade dele, e um átomo de silício de grupo silila está ligado a um átomo de nitrogênio do grupo amino com quatro ou mais átomos no meio.

Em um sexto aspecto da composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito ou no quarto ou quinto aspecto da presente invenção, o organossiloxano tem uma ou mais estrutura(s) ramificada(s).

Em um sétimo aspecto da composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos quarto a sexto aspectos da presente invenção, a razão de átomos de silício ligados a dois ou mais outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano, para a quantidade total dos átomos de silício no organossiloxano e no organossilano não-reagido contidos na composição de tratamento de superfície de metal, é pelo menos 20% em mol, no organossiloxano.

Em um oitavo aspecto da composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito no sétimo aspecto da presente invenção, a razão de átomos de silício ligados a pelo menos três outros átomos de silício através de átomo de oxigênio constituindo a ligação siloxano, a quantidade total de átomos de silício no organossiloxano e no organossilano não-reagido contidos na composição de tratamento de superfície de metal, é pelo menos 10% em mol, no organossiloxano.

Em um nono aspecto da composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos primeiro a oitavo aspectos da presente invenção, a composição de tratamento de superfície de metal tem um pH de a partir de 1,5 a 6,5.

Em um décimo aspecto, a composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos primeiro a nono aspectos da presente invenção inclui ainda um composto flúor, o conteúdo do elemento flúor livre na composição de tratamento de superfície de metal sendo de a partir de 0,01 ppm a 100 ppm.

Em um décimo primeiro aspecto, a composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos primeiro a décimo aspectos da presente invenção inclui ainda pelo menos um agente de oxidação selecionado do grupo consistindo em ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido persulfônico, ácido fosfórico, composto contendo grupo de ácido carboxílico, composto contendo grupo de ácido sulfônico, ácido clorídrico, ácido brômico, ácido clórico, peróxido de hidrogênio, HMnO_4 , HVO_3 , H_2WO_4 , H_2MoO_4 e seus sais.

Em um décimo segundo aspecto, a composição de tratamento

de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos primeiro a décimo primeiro aspectos da presente invenção inclui ainda pelo menos um elemento de metal selecionado do grupo consistindo em magnésio, zinco, cálcio, alumínio, gálio, índio, cobre, ferro, manganês, níquel, cobalto, cério, estrôncio, elementos terrosos raros, estanho, bismuto e prata.

Em um décimo terceiro aspecto, a composição de tratamento de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos primeiro a décimo primeiro aspectos da presente invenção inclui ainda pelo menos um selecionado do grupo consistindo em tensoativos não-iônicos, tensoativos ani-
10 ônicos, tensoativos catiônicos e tensoativos anfólicos.

Em um décimo quarto aspecto da presente invenção, um método de tratamento de superfície de metal para tratamento da superfície de um material de metal inclui: uma etapa de contato da solução de tratamento de contato de uma solução de tratamento de superfície de metal, contendo a
15 composição de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer um dos primeiro a décimo terceiro aspectos da presente invenção, com o material de metal; e uma etapa de lavagem com água de lavagem do material de metal com água após a etapa de contato de solução de tratamento.

Em um décimo quinto aspecto do método de tratamento de superfície de metal conforme descrito no décimo quarto aspecto da presente invenção, o material de metal é simultaneamente submetido a um tratamento desengordurante durante a etapa de contato da solução de tratamento.

Em um décimo sexto aspecto do método de tratamento de superfície de metal conforme descrito ou no décimo quarto ou no décimo quinto aspecto da presente invenção, o material de metal é eletrolizado como um
25 catodo na etapa de contato de solução de tratamento.

Em um décimo sétimo aspecto, o método de tratamento de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos décimo quarto a décimo sexto aspectos da presente invenção inclui uma etapa de contato
30 ácida de contato do material de metal após a etapa de lavagem com água com uma solução aquosa ácida contendo pelo menos um selecionado do grupo consistindo em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio e zircônio.

Em um décimo oitavo aspecto, o método de tratamento de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos décimo quarto a décimo sétimo aspectos inclui uma etapa de contato de solução contendo polímero de contato do material de metal após a etapa de lavagem de água com uma solução contendo polímero contendo pelo menos um de um composto de polímero solúvel em água e um composto de polímero dispersável em água.

Em um décimo nono aspecto, o material de metal é tratado com o método de tratamento de superfície de metal conforme descrito em qualquer um dos décimo quarto a décimo oitavo aspectos da presente invenção.

Em um vigésimo aspecto, o material de metal conforme descrito no décimo nono aspecto da presente invenção inclui uma camada de revestimento de tratamento de superfície sobre a superfície de um material de metal selecionado do grupo consistindo em um material de metal baseado em ferro e um material de metal baseado em zinco, onde a camada de revestimento de tratamento de superfície contém pelo menos 10 mg/m² de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em um elemento zircônio e um elemento titânio, e pelo menos 0,5 mg/m² de um elemento silício.

Em um vigésimo primeiro aspecto, o material de metal conforme descrito no décimo nono aspecto da presente invenção inclui uma camada de revestimento de tratamento de superfície de material de metal selecionado do grupo incluindo um material de metal baseado em alumínio e um material de metal baseado em magnésio, onde a camada de revestimento de tratamento de superfície contém pelo menos 5 mg/m² de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em um elemento zircônio e um elemento titânio, e pelo menos 0,5 mg/m² de um elemento silício.

Em um vigésimo segundo aspecto do material de metal conforme descrito ou no vigésimo ou vigésimo primeiro aspecto da presente invenção, a razão de massa de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo no elemento zircônio e no elemento titânio para o elemento silício é de a partir de 0,5 a 50.

De acordo com um vigésimo terceiro aspecto da presente invenção, método de revestimento para um material de metal, onde um material de metal é submetido a tratamento de superfície através do método de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer um dos décimo quarto a décimo oitavo aspectos da presente invenção, e então submetido a revestimento.

Efeitos da Invenção

De acordo com a presente invenção, é provida uma composição de tratamento de superfície de metal à base de zircônio e/ou titânio incluindo um organossiloxano, que é um policondensado de organossilano e tem em uma molécula dele pelo menos dois grupos amino, onde o teor do elemento zircônio e/ou elemento titânio, o teor do organossiloxano e a razão de massa do elemento zircônio e/ou elemento titânio para o elemento silício contido no organossiloxano foi especificada, e então é provida uma composição de tratamento de superfície de metal que oferece propriedades de ocultação de metal de base, adesividade de película de revestimento e resistência à corrosão aperfeiçoadas, e tem excelente estabilidade em armazenamento.

É também provido um método de tratamento de superfície de metal para tratamento da superfície de um material de metal usando a composição de tratamento de superfície de metal, um material de metal tratado com o método de tratamento de superfície de metal e um método de revestimento para o material de metal.

Modo Preferido para Realizar a Invenção

Uma modalidade da invenção é descrito em detalhes abaixo.

25 Composição de tratamento de superfície de metal

Uma composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade é usada para tratamento de superfície de metal, e inclui um composto zircônio e/ou composto titânio, e um organossiloxano tendo grupos amino.

30 Ainda, a composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade é diluída com água, e ajustada para fazer uma solução de tratamento de superfície de metal, que é usada para tratamento

de superfície de metal.

[Componente de composto zircônio e/ou composto titânio]

5 Zircônio e/ou titânio derivados do componente de composto zircônio e/ou titânio contidos na composição de tratamento de superfície de metal é um componente para formação de uma película de revestimento de conversão química. A formação de uma película de revestimento de conversão química incluindo zircônio e/ou titânio sobre um material de metal permite o aperfeiçoamento de resistência à corrosão e resistência à abrasão do material de metal.

10 Quando um material de metal é submetido a tratamento de superfície com a composição de tratamento de superfície de metal incluindo zircônio e/ou titânio de acordo com a modalidade, o metal constituindo o material de metal causa dissolução. Quando da ocorrência de reação de dissolução de metal na presença de fluoreto de zircônio e/ou fluoreto de titânio, hidróxidos ou óxidos de zircônio e titânio são gerados pela abstração de flúor de ZrF_6^{2-} e TiF_6^{2-} , respectivamente, por íons de metal eluídos na composição de tratamento de superfície de metal, e o aumento do pH na interface. Subseqüentemente, hidróxidos ou óxidos de zircônio e/ou titânio se depositam sobre a superfície do material de metal. A composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade é um agente de tratamento de conversão química reativo, e, então, ela é útil para tratamento de conversão química de um material de metal de formato complicado. Ainda, reação química produz uma película de revestimento de conversão química firmemente ligada a um material de metal, que pode ser submetido à lavagem com água após o tratamento de conversão química.

25 O composto zircônio não é particularmente limitado, e seus exemplos incluem fluorzirconatos de metal alcalino tal como K_2ZrF_6 , fluorzirconatos tal como $(NH_4)_2ZrF_6$, fluorzirconatos solúveis tal como H_2ZrF_6 , fluoreto de zircônio, óxido de zircônio, nitrato de zirconila e carbonato de zircônio e similar.

30 O composto titânio não é particularmente limitado, e seus exemplos incluem fluortitanatos de metal alcalino, fluortitanatos tal como

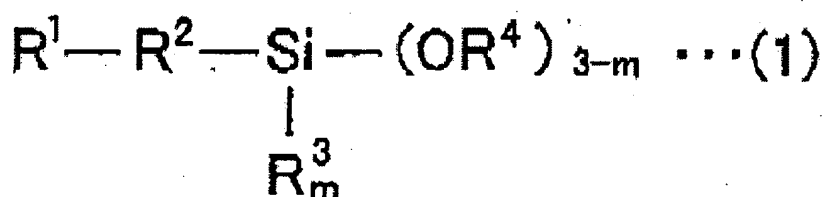
(NH₄)₂TiF₆, fluortitanatos solúveis tal como ácidos fluortitânico tal como H₂TiF₆, fluoreto de titânio, óxido de titânio e similar.

[Teor de zircônio e/ou titânio]

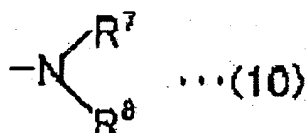
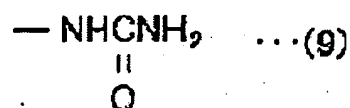
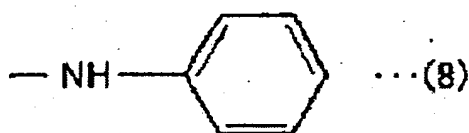
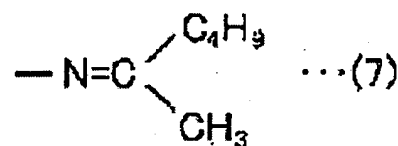
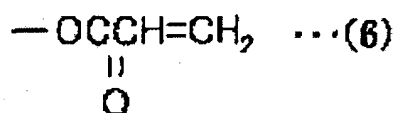
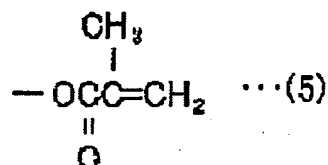
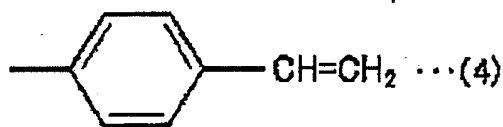
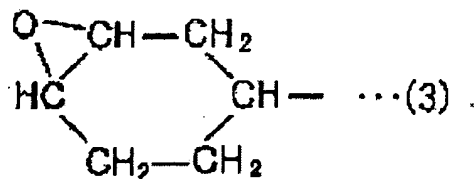
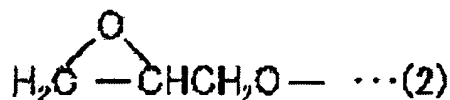
O teor de zircônio e/ou titânio na composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade está dentro da faixa de 10 ppm a 10000 ppm com relação ao elemento metal. Se o teor for menos do que 10 ppm, uma quantidade suficiente de revestimento não pode ser provida em um material de metal, e se for mais do que 10000 ppm, nenhum aperfeiçoamento é esperado e eficiência de custo diminui. O teor é com mais preferência de 50 ppm a 1000 ppm com relação ao elemento metal, e com mais preferência de a partir de 50 ppm a 600 ppm com relação ao elemento metal.

[Organossiloxano]

A composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade inclui um organossiloxano que é um policondensado de organossilano e tem em uma molécula dele pelo menos dois grupos amino. Exemplos do organossilano incluem aqueles representados pela fórmula geral que segue (1):



onde m é 0, 1 ou 2; R¹ é -Cl, -SH, -N=C=O, -NH₂, -CH=CH₂ ou um substituinte representado pelas fórmulas químicas (2) a (9) que seguem, e fórmula geral (10); R² representa um grupo alquilenos ou grupo aminoalquila tendo um a seis átomos de carbono; R³ representa -OH, -OR⁵ ou -R⁶ (R⁵ e R⁶ representam, cada um, um grupo alquila tendo um a seis átomos de carbono); e R⁴ representa um grupo alquila tendo um a três átomos de carbono:



onde R^7 é um átomo de hidrogênio, um grupo aminoalquila tendo um a seis átomos de carbono ou um grupo alquila tendo um a seis átomos de carbono; e R^8 representa um átomo de hidrogênio ou um grupo aminoalquila tendo um a seis átomos de carbono.

- 5 Exemplos específicos de organossilano incluem viniltriclorossilano, viniltrimetoxissilano, viniltriétoxissilano, 2-(3,4-epoxicicloexil)etiltrimetoxissilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxissilano, 3-glicidoxipropiltriétoxissilano, p-estiriltrimetoxissilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxissilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxissilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxissilano, 3-metacriloxipropiltriétoxissilano, 3-acriloxipropiltrimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltriétoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltriétoxissilano, 3-triétoxissilil-N-

(1,3-dimetil-butilideno)propilamina, N-fenil-3-aminopropiltrimetoxissilano, clo-
ridrato de N-(vinilbenzil)-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-
ureidopropiltriethoxissilano, 3-cloropropiltrimetoxissilano, 3-
mercaptopropilmetildimetoxissilano, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano,
5 bis(trietoxissililpropil)tetrassulfeto, 3-isocianato de propiltriethoxissilano e a-
gentes de acoplamento silano contendo grupo amino comercialmente dispo-
níveis. Como os agentes de acoplamento silano que podem ser usados são
tais como KBM-403, KBM-602, KBM-603, KBE-603, KBM-903, KBE-903,
KBE-9103, KBM-573 (fabricado pela Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) e
10 XS1003 (fabricado pela Chisso Corporation).

O organossiloxano age sobre ambas superfícies de material de
metal e película de revestimento formada após o tratamento da superfície de
metal, para melhorar a adesividade entre eles. É suposto que o efeito seja
produzido como segue: o grupo alcóxi no organossiloxano é hidrolisado para
15 gerar um silanol, que age sobre a superfície do material de metal através de
ligações hidrogênio; e grupos amino do organossiloxano agem sobre a pelí-
cula de revestimento através de ligações químicas e ligações hidrogênio, o
que melhora a adesividade entre a película de revestimento e o material de
metal. Mais especificamente, o organossiloxano contido na película de re-
20 vestimento de conversão química age sobre ambos material de metal e pelí-
cula de revestimento para melhorar a adesividade entre eles.

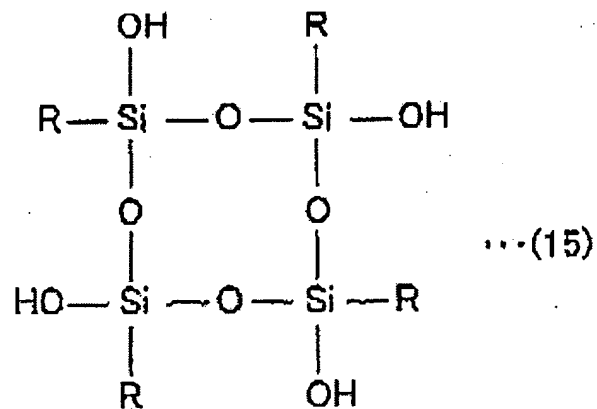
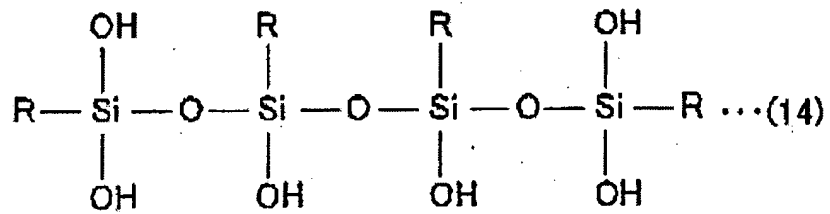
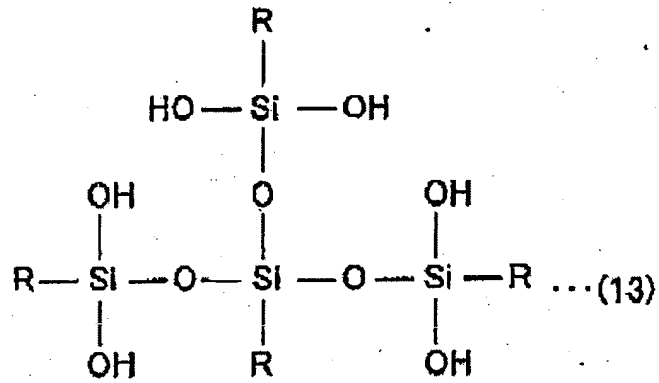
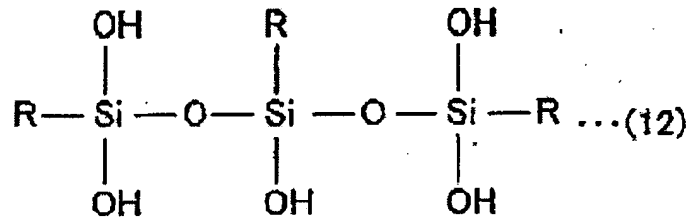
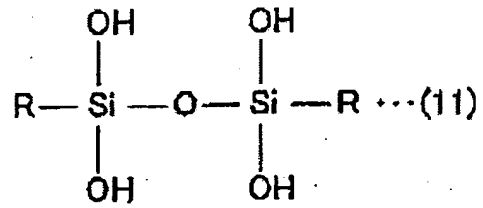
O organossiloxano tendo pelo menos dois grupos amino em uma
molécula dele é obtido através da policondensação de um organossilano
tendo um grupo amino. O organossiloxano pode ser monocondensado ou
25 co-condensado. No entanto, em casos onde o organossiloxano é um co-
condensado, é apenas necessário que pelo menos um organossilano dos
pelo menos dois organossilanos usados tenha um grupo amino. A composi-
ção de tratamento de superfície de metal pode adquirir as características
com base em grupos funcionais outros que não um grupo amino, se o orga-
30 nossiloxano for preparado para ter pelo menos dois grupos amino através de
co-condensação de organossilano livre de grupo amino, e organossilano
contendo grupo amino.

Um organossilano contendo um grupo imino e/ou grupo amino é incluído como o organossilano contendo o grupo amino. Na fórmula geral (1) acima mencionada, ela corresponde a organossilanos, onde R^1 é um grupo amino ou um grupo de átomos contendo um grupo amino, e R^2 é grupo imino ou um grupo de átomos contendo um grupo imino. Ao empregar um organossilano contendo um grupo amino terminal, ou o organossilano contendo o grupo imino acima mencionado, é pensado que a adesividade resultante com a película de revestimento acima descrita pode ser obtida. No entanto, é pensado que os resultados mais surpreendentes são conseguidos usando um organossilano contendo um grupo amino terminal.

No organossiloxano da presente modalidade, é preferível que o organossilano contenha um total de pelo menos dois dos grupos amino e/ou dos grupos imino em uma molécula. Uma vez que o número de grupos amino e/ou grupos imino no organossiloxano pode ser aumentado usando um organossilano contendo pelo menos dois grupos amino ligados a um terminal, é pensado que a adesividade com a película de revestimento pode ser melhorada mais conforme acima descrito.

O organossilano contendo grupo amino da fórmula geral (1) acima é de preferência N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano, onde m é 0; R^1 é $-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$; R^2 é $-\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4-$; e R^4 é um grupo metila, 3-aminopropiltriethoxissilano, onde m é 0; R^1 é $-\text{NH}_2$; R^2 é um grupo propileno; e R^4 é um grupo metila, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxissilano e 3-aminopropiltrimetoxissilano.

Exemplos do organossiloxano que é um policondensado desses organossilanos e tem em uma molécula dele pelo menos dois grupos amino incluem aqueles representados pelas fórmulas gerais (11) a (15) que seguem, e também incluem pentâmero ou organossiloxanos maiores. Nas fórmulas gerais (11) a (15) que seguem, R representa $-\text{C}_3\text{H}_6\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$ ou $-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ e tais.



O organossiloxano de acordo com a modalidade tem em uma

molécula dele pelo menos dois grupos amino. Pelo menos dois grupos amino do organossiloxano são considerados melhorar a adesividade da película de revestimento, e a basicidade dos grupos amino facilita co-precipitação do organossiloxano para se depositar na película de revestimento durante a formação de uma película de revestimento de conversão química de zircônio ou titânio. Deste modo, a deposição de película e a adesividade podem ser melhoradas com a composição de tratamento de superfície de metal incluindo um organossiloxano que é um monocondensado do organossilano representado pela fórmula geral (1) acima, ou co-condensado do organossilano representado pela fórmula geral (1) acima.

O organossiloxano usado na modalidade é um policondensado do organossilano representado pela fórmula geral (1) acima e tem em uma molécula dele pelo menos dois grupos amino. Deste modo, uma vez polimerizado, ele é considerado não ser prontamente hidrolisado para monômeros através de diluição. A razão pela qual o organossiloxano é estável em uma solução aquosa é considerada que a energia de ligação de Si-O-Si no organossiloxano é significativamente maior do que a energia de ligação de Si-O-C. Ainda, a razão pela qual o organossiloxano tendo grupos amino é estável em uma solução aquosa é considerada que silanol é neutralizado por grupos amino, e elétrons não-emparelhados em átomos de nitrogênio coordenam em átomos de silício para aliviar polarização em silanol. É especulado que esses efeitos são exercidos pelos grupos imino acima descritos, bem como os grupos amino terminais acima descritos. Deste modo, o organossiloxano é relativamente estável mesmo se ele for misturado na composição de tratamento de superfície de metal, e, então, ele é eficazmente incorporado a uma película de revestimento de conversão química para contribuir para a melhora da adesividade da película de revestimento de conversão química.

A composição de tratamento de superfície de metal da modalidade pode ainda incluir o organossilano não-reagido na reação de policondensação do organossiloxano. O organossilano não-reagido significa um organossilano que não sofre a reação de policondensação, e também inclui um organossilano gerado através de hidrólise de organossiloxano, uma vez

gerado pela policondensação.

Em comum com o organossiloxano, o organossilano não-reagido inclui organossilano contendo grupo amino. Deste modo, uma vez ele incorporado à película de revestimento de conversão química, ele vai contribuir para a melhora da adesividade da película. No entanto, o organossilano não-reagido é menos propenso a ser incorporado a uma película de revestimento de conversão química do que o organossiloxano. Parece ser porque um organossiloxano é policondensado, então tendo mais grupos amino em uma molécula do que organossilano; deste modo, devido ao efeito acima descrito de grupos amino, um organossiloxano co-precipita mais prontamente para se depositar em uma película de revestimento de conversão química de zircônio ou titânio durante formação da película do que organossilano. Deste modo, no caso onde o organossilano não-reagido está contido conforme descrito na modalidade, o Grau de policondensação do organossiloxano representado pela fórmula (1) que segue é um fator importante para melhora da adesividade. Mais especificamente, a adesividade pode ser melhorada controlando apropriadamente o Grau de policondensação do organossiloxano.

Grau de policondensação % = massa de organossiloxano x 100 / (massa de organossilano não-reagido + massa de organossiloxano)

Fórmula (1)

onde, a massa do organossiloxano refere-se à massa de total de dímeros e oligômeros maiores do organossiloxano, e não inclui a massa do organossilano não-reagido.

Especificamente, o Grau de policondensação é de preferência pelo menos 40%. Se o Grau de policondensação for menos do que 40%, a quantidade de organossiloxano incorporada à película é diminuída, o que pode resultar em falha para melhorar a adesividade. O Grau de policondensação é de preferência pelo menos 50%, com mais preferência pelo menos 70% e com mais preferência pelo menos 80%.

O Grau de policondensação de organossiloxanos é avaliado medindo um organossiloxano com ^{29}Si -RMN. Mais especificamente, quando

organossilano como uma matéria-prima é $R^9-Si(OR^{10})_3$ (onde R^{10} é um grupo alquila), ou $R^9-Si(OR^{10})_m(OH)_{3-m}$ (onde m é 0, 1, 2 ou 3) na solução reagida, onde os átomos de silício não se ligam a outros átomos de silício que constituem o organossiloxano, ele é considerado como o organossilano não-reagido (monômero), enquanto o restante é considerado como organossiloxano policondensado, e o Grau de policondensação é determinado pela fórmula (1) descrita acima.

Em organossiloxano, a razão de massa de total de trimeros e oligômeros maiores do organossilano para total do organossilano não-reagido e dímero do organossilano é de preferência um ou mais. Quando a razão de massa é um ou mais, trimeros ou oligômeros maiores tendo em uma molécula dele pelo menos dois grupos amino são aumentados, o que pode resultar em melhora adicional da adesividade. Avaliação de dímeros e oligômeros (polímeros) de organossilano é também conduzida através de medição com ^{29}Si -RMN como é o caso com a avaliação do Grau de policondensação.

O organossiloxano não é particularmente limitado quanto a seu peso molecular, mas é de preferência um dímero, e com mais preferência um trímero ou oligômero maior, para facilitação da incorporação em hidróxidos ou óxidos de zircônio e/ou titânio, e melhora da adesividade com película de revestimento. Deste modo, a reação de policondensação de organossilano é de preferência realizada sob condições que facilitem hidrólise e policondensação de organossilanos. As condições que facilitam hidrólise e policondensação de organossiloxanos são, por exemplo, condições de reação incluindo álcool como um solvente ou condições de reação que são mais adequadas para a condensação acima descrita do que monocondensação. Ainda, quando a reação acontece sob condições onde a concentração de organossilano é relativamente alta, organossiloxano tendo um peso molecular maior e Grau de policondensação maior é obtido. Especificamente, a reação de policondensação é de preferência realizada sob condições onde a concentração de organossilano está dentro da faixa de a partir de 5% a 70% em massa. A concentração de organossilano é com mais preferência de a

partir de 5% a 50% em massa, com mais preferência ainda de a partir de 5% a 40% em massa, e com mais preferência ainda de a partir de 5% a 30% em massa.

5 Em adição à adesividade acima mencionada, o organossiloxano é de preferência resistente à dissociação em organossilano para produção de uma composição de tratamento de superfície de metal tendo boa estabilidade em armazenamento.

10 O organossiloxano que é resistente à dissociação em organossilano refere-se àqueles menos propensos a sofrer hidrólise de ligações siloxano, ou àqueles menos propensos a se tornar monômero de organossilano completamente, mesmo se organossiloxano sofrer hidrólise. Especificamente que refere-se a um organossiloxano tendo uma estrutura química que é resistente à hidrólise, ou um organossiloxano que é resistente à dissociação em monômeros organossilano mesmo submetido à hidrólise uma vez apenas.

15 Exemplos do organossiloxano que é resistente à dissociação em organossilano incluem:

(i) um organossiloxano que é um policondensado de organossilano onde um átomo de nitrogênio de grupo amino terminal é ligado a um átomo de silício de um grupo silila com quatro ou mais átomos no meio; isto é, um organossiloxano que é policondensado de organossilano onde um átomo de nitrogênio de grupo amino terminal é separado de um átomo de silício de grupo silila por quatro ou mais átomos;

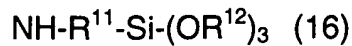
25 (ii) organossiloxano tendo uma ou mais estrutura(s) ramificada(s); e

(iii) organossiloxano onde a razão de átomos de silício que se ligam a dois ou mais outro átomo de silício através do átomo de oxigênio constituindo a ligação siloxano para a quantidade total dos átomos de silício no organossiloxano e no organossilano não-reagido, que estão contidos na composição de tratamento de superfície de metal, é pelo menos 20% em mol, no organossiloxano;

(iv) o organossiloxano que é um policondensado de organossila-

no onde um átomo de nitrogênio de um grupo amino terminal é separado por quatro ou mais átomos de um átomo de silício de um grupo silila refere-se a um policondensado de organossilano representado pela fórmula geral (16) que segue, onde pelo menos quatro átomos são ligados como R¹¹.

5



Por exemplo, R¹¹ é uma cadeia alquileno tendo pelo menos quatro átomos de carbono na cadeia principal, ou uma cadeia aminoalquila que é gerada substituindo uma cadeia alquileno, incluída como parte da cadeia principal da cadeia alquileno acima mencionada, com um grupo imino. R¹² é um grupo alquila tendo um a três átomos de carbono ou átomo de hidrogênio.

10

Exemplos do organossiloxano conforme descrito em (i) incluem aqueles gerados usando organossilano, tal como N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano e N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxissilano. Cada um desses organossilanos tem átomo de nitrogênio de grupo amino terminal ligado a um átomo de silício de grupos silila com seis átomos no meio. Deste modo, mas usando esses organossilanos, a estabilidade em armazenamento da composição de tratamento de superfície de metal pode ser melhorada. Além disso, uma vez que cada um desses organossilanos tem um grupo amino terminal, um grupo imino, a adesividade com película de revestimento é melhorada pelos efeitos desses grupos, conforme acima descrito.

15

20

O mecanismo através do qual o organossiloxano é usado para melhorar a estabilidade em armazenamento da composição de tratamento de superfície de metal é especulado como segue. No caso do átomo de silício do grupo silila ser ligado ao átomo de nitrogênio do grupo amino terminal com três ou menos átomos no meio, a ligação siloxano é suposta ser hidrolisada pelo grupo amino terminal em uma solução aquosa diluída. Deste modo, o organossilano se torna independentemente ainda mais estável do que o organossiloxano, e a dissociação do organossiloxano é pensada acontecer facilmente. No entanto, no caso do átomo de silício do grupo silila ser ligado ao átomo de nitrogênio do grupo amino terminal com quatro ou mais átomos

25

30

no meio, é difícil formar uma estrutura onde o siloxano seja facilmente hidrolisado pelo grupo amino terminal. Deste modo, a dissociação de organossiloxano dificilmente acontece.

Aqui, como o organossiloxano, pode ser também preferível usar co-condensado de organossilano contendo o átomo de nitrogênio do grupo amino terminal sendo ligado ao átomo de silício do grupo silila com três ou menos átomos no meio, e um organossilano contendo o átomo de nitrogênio do grupo amino terminal sendo ligado ao átomo de silício do grupo silila em quatro ou mais átomos no meio. Mais especificamente, o organossiloxano do co-condensado do organossilano, onde o átomo de nitrogênio do grupo amino terminal é ligado ao átomo de silício do grupo silila com seis ou mais átomos no meio, tal como N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano ou N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxissilano, e um organossilano, onde o átomo de nitrogênio do grupo amino terminal é ligado ao átomo de silício da silila com três átomos no meio, tal como 3-aminopropiltrimetossilano ou 3-aminopropiltriethoxissilano, podem ser também preferíveis.

(ii) o organossiloxano tendo uma ou mais estrutura(s) ramificada(s) refere-se a um organossiloxano não tendo uma estrutura de cadeia reta, mas uma estrutura ramificada através da policondensação de organossilanos, ou um organossiloxano composto de organossilano ramificado. Exemplos do primeiro incluem as estruturas representadas pelas fórmulas (13) e (15) gerais, e também incluem pentâmero ou organossiloxanos maiores.

O mecanismo através do qual o organossiloxano melhora a estabilidade em armazenamento da composição de tratamento de superfície de metal é suposto como segue. No caso do organossiloxano ter uma ou mais estrutura(s) ramificada(s), a sua ligação siloxano tem uma estrutura estérica que é difícil de ser hidrolisada por impedimento estérico. Alternativamente, o organossiloxano tendo uma estrutura ramificada não é completamente dissolvido por hidrólise apenas uma vez.

A fim de obter o organossiloxano tendo a estrutura ramificada, é

eficaz fazer a concentração do organossilano pelo menos 3% em massa e/ou ajustar o pH para 6 a 14 durante a reação de policondensação. Quando a concentração do organossilano é menor do que 3% em massa, condensação pode ser difícil, e quando o pH é menor do que 6, policondensação em cadeias retas continua facilmente. Como a concentração do organossilano durante a reação de policondensação, pelo menos 5% em massa são preferidos, e pelo menos 10% em massa são ainda mais preferidos. Como o pH do organossilano durante a reação de policondensação, um pH de 7 a 13 é preferível, e um pH de 8 a 13 é ainda mais preferível.

10 (iii) o átomo de silício que se liga a pelo menos dois outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano é exemplificado como segue. Em casos onde o organossiloxano é um policondensado do organossilano tendo três grupos alcóxi que se ligam a um átomo de silício, especificamente o organossiloxano é o policondensado do organossilano apresentado pela fórmula geral (1) acima mencionada, onde
15 m é 0, "o átomo de silício que se liga a pelo menos dois outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano no organossiloxano" corresponde ao átomo de silício tendo três grupos silanol gerados pela hidrólise dos grupos alquila, um dos quais não gera a ligação
20 siloxano através de condensação.

Deste modo, por exemplo, no organossiloxano representado pelas fórmulas gerais (11) a (15) acima mencionadas, átomo de silício central na fórmula geral (12), os dois átomos de silício centrais, excluindo aqueles de ambas extremidades na fórmula geral (14), e todos os quatro átomos de
25 silício na fórmula geral (15) se encaixam na categoria.

Ainda, "o átomo de silício que se liga a pelo menos três outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano no organossiloxano" corresponde ao átomo de silício tendo três grupos silanol gerados pela hidrólise dos grupos alcóxi, todos os quais geram a ligação
30 siloxano através de condensação.

Deste modo, por exemplo, no organossiloxano representado pela fórmula geral (13) acima mencionada, o átomo de silício central excluindo

os três átomos de silício terminais se encaixa na categoria.

No caso onde o organossiloxano é o policondensado de organossilano tendo dois grupos alcóxi que se ligam a átomos de silício, especificamente o organossiloxano é o policondensado do organossilano representado pela fórmula geral (1) acima mencionada, onde m é 1, "o átomo de silício que se liga a pelo menos dois outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano no organossiloxano" corresponde ao átomo de silício tendo dois grupos silanol gerados pela hidrólise dos grupos alcóxi, todos os quais geram a ligação siloxano através de condensação.

A existência do "átomo de silício que se liga a pelo menos dois outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano no organossiloxano" indica que o organossiloxano são trímeros ou oligômeros maiores. O organossiloxano tendo uma razão alta de oligômeros que são trímeros ou oligômeros maiores contribui para uma melhora na estabilidade em armazenamento da composição de tratamento de superfície de metal, bem como uma melhora na adesividade. O mecanismo para melhorar a estabilidade em armazenamento é especulado que a ligação siloxano tenha uma estrutura estérica que é difícil de ser hidrolisada, ou o organossiloxano não é completamente dissolvido em organossilano por hidrólise única.

A razão de "átomo de silício que se liga a pelo menos dois outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano no organossiloxano" para átomos de silício contidos no organossiloxano e no organossilano não-reagido, contidos da composição de tratamento de superfície de metal, é de preferência 25% em mol, ou mais, com mais preferência 30% em mol, ou mais, com mais preferência ainda 35% em mol ou mais e com mais preferência 40% em mol ou mais.

A estabilidade em armazenamento é imaginada ser melhorada pelo aumento do grau de polimerização de organossiloxano, conforme acima descrito. Deste modo, a razão de "átomo de silício que se liga a pelo menos três outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano no organossilano" para átomos de silício contidos no orga-

nossiloxano e no organossilano não-reagido, contidos na composição de tratamento de superfície de metal, é de preferência 10% em mol ou mais, com mais preferência 15% em mol ou mais, com mais preferência ainda 20% em mol ou mais, com mais preferência ainda 30% em mol ou mais e com mais preferência 50% em mol ou mais.

Já que o organossiloxano satisfaz qualquer um dos critérios acima mencionados de (i), (ii) ou (iii), a composição de tratamento de superfície de metal com estabilidade em armazenamento melhorada é obtida, mesmo sem satisfazer qualquer um dos critérios de (i), (ii) ou (iii). No entanto, é preferido que dois ou mais critérios de (i), (ii) e (iii) sejam satisfeitos.

O organossiloxano é com mais preferência o organossiloxano conforme descrito em (ii) e (iii). Isto é porque tetrâmeros ou oligômeros maiores tendo uma ou mais estrutura(s) ramificada(s) ficam com uma estrutura que é mais resistente à dissociação.

O organossiloxano é com mais preferência o organossiloxano conforme descrito em (i) ou (ii) e/ou o organossiloxano conforme descrito em (iii). Neste caso, o organossiloxano tem uma estrutura que é resistente à dissociação em organossilano, e tem um efeito devido a quatro ou mais átomos na cadeia principal entre um átomo de nitrogênio do grupo amino terminal e um átomo de silício de um grupo silila.

O teor do organossiloxano na composição de tratamento de superfície de metal da modalidade é de a partir de 1 ppm a 2000 ppm com relação ao elemento silício. Se o teor for menos do que 1 ppm, a adesividade é deteriorada, e se mais de 2000 ppm, nenhuma melhora adicional é esperada e eficiência de custo é deteriorada. O teor é com mais preferência de a partir de 5 ppm a 500 ppm, e com mais preferência de a partir de 10 ppm a 200 ppm.

[Razão de massa de elemento zircônio e/ou elemento titânio para elemento silício]

A razão de massa de elemento zircônio e/ou elemento titânio contido no composto zircônio e/ou composto titânio para o elemento silício contido no organossiloxano é de a partir de 0,5 a 500. Se a razão de massa

for menos do que 0,5, a formação de uma película de revestimento de conversão química por zircônio e/ou titânio é inibida, e formação de película por organossiloxano é também inibida, o que deteriora a adesividade e resistência à corrosão. Por outro lado, se a razão de massa for maior do que 500, o organossiloxano não é suficientemente incorporado à película e falha em 5
exibir adesividade.

A composição de tratamento de superfície de metal pode conter o organossilano não-reagido na reação de policondensação do organossiloxano. O teor do elemento silício no teor de organossiloxano e na razão de 10
massa do elemento zircônio e/ou elemento titânio para o elemento silício refere-se ao teor do elemento silício incluindo os organossilanos acima com relação ao elemento silício.

[Componente Flúor Livre]

A composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade pode incluir ainda um composto flúor. O elemento flúor 15
derivado do composto flúor serve como um agente de gravação para um material de metal, e um agente de complexação para zircônio e/ou titânio. O composto flúor como uma fonte de elemento flúor não é particularmente limitado, e seus exemplos incluem fluoretos tal como ácido fluorídrico, fluoreto de amônio, ácido fluorbórico, hidrogenofluoreto de amônio, fluoreto de sódio e hidrogenofluoreto de sódio. Ainda, um complexo de fluoreto tal como 20
hexafluorsilicato pode ser uma fonte de fornecimento, e seus exemplos específicos incluem ácido hidrofлуorsilício, hidrofлуossilicato de zinco, hidrofлуorsilicato de manganês, hidrofлуorsilicato de magnésio, hidrofлуorsilicato de níquel, hidrofлуorsilicato de ferro e hidrofлуorsilicato de cálcio. 25

[Teor de componente flúor livre]

O teor do elemento flúor livre na composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade é de preferência de a partir de 0,01 ppm a 100 ppm. O termo "o conteúdo do elemento flúor livre" significa a concentração de íons de flúor livres na composição de tratamento de 30
superfície de metal, e é determinada medindo com um medidor tendo um eletrodo de íon de flúor. Se o teor do elemento de flúor livre na composição

de tratamento de superfície de metal for menos do que 0,01 ppm, a composição pode se tornar instável e causar sedimentação, e sua habilidade de gravação pode ser muito baixa para atingir formação de película suficiente. Por outro lado, se o teor for mais do que 100 ppm, gravação pode ser excessiva e impedir formação de película suficiente pelo zircônio. O teor do elemento flúor livre na composição de tratamento de superfície de metal é com mais preferência de a partir de 0,1 ppm a 20 ppm.

[pH da composição de tratamento de superfície de metal]

A composição de tratamento de superfície de metal usada na modalidade de preferência tem um pH de a partir de 1,5 a 6,5. Quando o pH é menos do que 1,5, gravação excessiva pode impedir formação de película suficiente, e uma película sem uniformidade pode ser formada que afeta adversamente a aparência da película de revestimento. Por outro lado, se o pH for maior do que 6,5, gravação é insuficiente para formar uma película de revestimento de conversão química favorável. O pH é de preferência de a partir de 2,0 a 5,0, e com mais preferência de a partir de 2,5 a 4,5. O pH da composição de tratamento de superfície de metal pode ser apropriadamente ajustado com um composto ácido tal como ácido nítrico e ácido sulfúrico, e um composto básico tal como hidrato de sódio, hidróxido de potássio e amônia.

[Tensoativo]

A composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade pode ainda incluir tensoativos não-iônicos, tensoativos aniônicos, tensoativos catiônicos e tensoativos anfotéricos. Os tensoativos não-iônicos, tensoativos aniônicos, tensoativos catiônicos e tensoativos anfotéricos podem ser conhecidos. No caso onde a composição de tratamento de superfície de metal usada na modalidade inclui os tensoativos acima, uma película favorável é formada sem nenhuma necessidade de retirada de gordura e limpeza do material de metal antes.

[Elemento metal]

A composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade pode incluir um elemento metal que é capaz de dar ade-

sividade e resistência à corrosão à película de revestimento. Exemplos do elemento metal que pode estar contido na composição de tratamento de superfície de metal como um agente de tratamento de conversão química incluem magnésio, zinco, cálcio, alumínio, gálio, índio, cobre, ferro, manganês, níquel, cobalto, cério, estrôncio, elementos terrosos-raros, estanho, bismuto e prata.

[Agente oxidante]

A composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade pode incluir ainda um agente de oxidação para promoção da reação de formação de película. Exemplos do agente de oxidação que podem estar contidos na composição de tratamento de superfície de metal incluem ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido persulfúrico, ácido fosfórico, compostos contendo grupo de ácido carboxílico, compostos contendo grupo de sulfonato, ácido clorídrico, ácido brômico, ácido clórico, peróxido de hidrogênio, HMnO_4 , HVO_3 , H_2WO_4 e H_2MoO_4 e sais desses ácidos de oxigênio.

Método de tratamento de superfície de metal

O método de tratamento de superfície de metal da modalidade é conduzido através de contato de uma solução de tratamento de superfície de metal contendo a composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade com um material de metal. Mais especificamente, o método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade inclui uma etapa de contato da solução de tratamento de contato de uma solução de tratamento de superfície de metal contendo a composição de tratamento de superfície de metal com um material de metal. Exemplos do método para contato da solução de tratamento incluem um método de banho, método de pulverização, método de revestimento com rolo e revestimento com fluxo.

[Condições de tratamento de superfície]

A temperatura de tratamento no tratamento de superfície está de preferência dentro da faixa de 20° C a 70° C. Se a temperatura estiver abaixo de 20° C, formação de película suficiente pode não ser conseguida, e in-

conveniências podem acontecer, tal como a necessidade de controlar a temperatura durante o verão. Por outro lado, se a temperatura for maior do que 70° C, nenhuma melhora adicional é esperada e eficiência de custo diminui. A temperatura de tratamento está com mais preferência dentro da
5 faixa de a partir de 30° C a 50° C.

O tempo de tratamento para o tratamento de superfície está de preferência dentro da faixa de a partir de 2 segundos a 1100 segundos. Se o tempo for menos do que 2 segundos, é difícil obter uma quantidade suficiente para revestimento e um tempo de tratamento mais longo do que 1100 se-
10 gundos pode ser sem sentido porque nenhuma melhora adicional é esperada. O tempo de tratamento está com mais preferência dentro da faixa de a partir de 30 segundos a 120 segundos.

O método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade é diferente do método de tratamento de conversão química convencional com um agente de tratamento de conversão química de fosfato de zinco pelo que ele não requer tratamento de ajuste da superfície anterior. Isto permite tratamento de conversão química do material de metal com me-
15 nos processos.

Ainda, no método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade, um material de metal pode ser eletrolizado como um catodo. Neste caso, hidrogênio é reduzido na interface do material de metal como um catodo para aumentar o pH. Com o aumento do pH, estabilidade do composto contendo o elemento zircônio e/ou titânio diminui na interface do catodo, com o que uma película de tratamento de superfície se deposita
20 como um óxido ou hidróxido contendo água.

[Material de metal]

O material de metal para uso no método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade não é particularmente limitado, e seus exemplos incluem uma folha de aço e placa de alumínio. Folha de aço
30 não é particularmente limitada e inclui aço laminado a frio, aço laminado a quente, aço doce ou aço de alta tensão, e também inclui materiais de base à base de ferro (materiais de metal à base de ferro), materiais de base à base

de alumínio (materiais de metal à base de alumínio), materiais de base à base de zinco (materiais de metal à base de zinco) e materiais de base à base de magnésio (materiais de metal à base de magnésio). Materiais de base à base de ferro referem-se a materiais de base (materiais de metal) incluindo ferro e/ou liga de ferro, materiais de base à base de alumínio referem-se a materiais de base (materiais de metal) incluindo alumínio e/ou liga de alumínio e materiais de base à base de zinco referem-se a materiais de base (materiais de metal) incluindo zinco e/ou liga de zinco. Materiais de base à base de magnésio referem-se a materiais de base (materiais de metal) incluindo magnésio e/ou liga de magnésio.

Ainda, o método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade pode ser simultaneamente aplicado a um material de metal incluindo uma pluralidade de materiais de base de metal, tal como materiais de base à base de ferro, materiais de base à base de alumínio e materiais de base à base de zinco. Em particular, na carcaça e partes de um automóvel incluindo vários materiais de metal tal como ferro, zinco e alumínio, o método de tratamento de superfície de metal da modalidade forma uma película de revestimento de conversão química tendo propriedades de ocultação de metal de base e adesividade suficientes, e então oferece resistência à corrosão favorável a eles.

Materiais de base à base de ferro usados como um material de metal de acordo com a modalidade não são particularmente limitados, e seus exemplos incluem aço laminado a frio e aço laminado a quente. Os materiais de base à base de alumínio não são também particularmente limitados, e seus exemplos incluem liga de alumínio série 5000, liga de alumínio série 6000 e placas de aço revestidas com alumínio tratadas por galvanização, banho quente ou revestimento por deposição de vapor. Materiais de base à base de zinco não são também particularmente limitados, e seus exemplos incluem placas de aço revestidas com zinco ou liga à base de zinco tratadas por galvanização à base de zinco, banho quente ou revestimento com deposição de vapor, tal como placa de aço revestida com zinco, placa de aço revestida com zinco-níquel, placa de aço revestida com zinco-ferro,

placa de aço revestida com zinco-cromo, placa de aço revestida com zinco-alumínio, placa de aço revestida com zinco-titânio, placa de aço revestida com zinco-magnésio e placa de aço revestida com zinco-manganês. Placas de aço de alta tensão estão disponíveis em vários graus dependendo da resistência e processo de fabricação, e seus exemplos incluem JSC440J, 440P, 440W, 590R, 590T, 590Y, 780T, 780Y, 980Y e 1180Y.

[Quantidade de película de tratamento de superfície]

Para o propósito de melhora da resistência à corrosão de um material de metal à base de ferro tal como um aço laminado a frio, aço laminado a quente, ferro fundido e material sinterizado, e formando uma película de tratamento de superfície uniforme para obter adesividade favorável, a camada de revestimento de tratamento de superfície formada sobre a superfície do material de metal à base de ferro de preferência contém 10 mg/m² ou mais de elemento zircônio e/ou elemento titânio e 0,5 mg/m² ou mais de elemento silício. A camada de revestimento de tratamento de superfície com mais preferência contém 20 mg/m² ou mais de elemento zircônio e/ou elemento titânio e 1 mg/m² ou mais de elemento silício e ainda contém de preferência 30 mg/m² ou mais de elemento zircônio e/ou elemento titânio e 1,5 mg/m² ou mais de elemento silício.

Ainda, para o propósito de formação de uma película de revestimento de conversão química uniforme para obter adesividade favorável para oferecer resistência à corrosão favorável a um material de metal à base de zinco tal como placa de aço galvanizado ou revestida com zinco e uma placa de aço galvanizado com liga, a camada de revestimento de tratamento de superfície formada sobre a superfície do material de metal à base de zinco contém de preferência 10 mg/m² ou mais de zircônio e/ou titânio com relação ao elemento metal e 0,5 mg/m² ou mais de elemento silício. A camada de revestimento de tratamento de superfície contém com mais preferência 20 mg/m² ou mais de elemento zircônio e/ou elemento titânio e 1 mg/m² ou mais de elemento silício, e com mais preferência contém 30 mg/m² ou mais de elemento zircônio e/ou elemento titânio e 1,5 mg/m² ou mais de elemento silício.

Ainda, para o propósito de formação de uma película de revestimento de conversão química uniforme para obter adesividade favorável para oferecer resistência à corrosão favorável a um material de metal à base de alumínio tal como fundição de alumínio e placa de liga de alumínio, a camada de revestimento de tratamento de superfície formada sobre a superfície do material de metal à base de alumínio contém de preferência 5 mg/m² ou mais de elemento zircônio e/ou elementos titânio e 0,5 mg/m² ou mais de elemento silício. A camada de revestimento de tratamento de superfície contém com mais preferência 10 mg/m² ou mais de elemento zircônio e/ou elemento titânio e 1 mg/m² ou mais de elemento silício.

Ainda, para o propósito de formação de uma película de revestimento de conversão química uniforme para obter adesividade favorável para oferecer resistência à corrosão favorável a um material de metal à base de magnésio tal como placa de liga de magnésio e fundição de magnésio, a camada de revestimento de tratamento de superfície formada sobre a superfície do material de metal à base de magnésio contém de preferência 5 mg/m² ou mais de elemento zircônio e/ou elementos titânio e 0,5 mg/m² ou mais de elemento silício. A camada de revestimento de tratamento de superfície contém com mais preferência 10 mg/m² ou mais de elemento zircônio e/ou elemento titânio e 1 mg/m² ou mais de elemento silício.

Para quaisquer materiais de metal, não há nenhum limite superior para a quantidade da camada de revestimento de tratamento de superfície, mas se a quantidade for excessiva, a camada de revestimento de tratamento de superfície tende a causar quebra, que impede a formação de uma película uniforme. Deste modo, a quantidade da película de tratamento de superfície formada pelo método de tratamento de superfície de metal da modalidade de preferência contém 1 g/m² ou menos, com mais preferência 800 mg/m² ou menos de zircônio e/ou titânio com relação ao elemento metal.

Ainda, para quaisquer materiais de metal, a razão de massa do elemento zircônio e/ou elemento titânio para o elemento silício na película de tratamento de superfície é de preferência de a partir de 0,5 a 50. Se a razão de massa for menos do que 0,5, resistência à corrosão e adesividade não

podem ser obtidas. Se a razão de massa for mais do que 50, a camada de revestimento de tratamento de superfície tende a causar quebra, que impede a formação de uma película uniforme.

[Pré-tratamento de material de metal]

5 O material de metal de acordo com a modalidade é de preferência um material de metal que foi limpo através de tratamento desengordurante. Após o tratamento desengordurante, o material de metal da modalidade é de preferência submetido a tratamento de lavagem com água. O tratamento desengordurante e tratamento de lavagem com água são conduzidos para
10 remoção de óleo e manchas da superfície do material de metal. Em casos comuns, tratamento de imersão é conduzido por vários minutos em uma temperatura de a partir de 30° C a 55° C usando um agente desengordurante tal como um detergente livre de fosfato e livre de nitrogênio. Se desejado, tratamento desengordurante preliminar pode ser conduzido antes do trata-
15 mento desengordurante. Ainda, para remoção do agente desengordurante, tratamento de lavagem com água é conduzido após o tratamento desengordurante pelo menos uma vez através de tratamento com pulverização com uma quantidade grande água de lavagem.

Conforme acima descrito, no caso onde a composição de trata-
20 mento de superfície de metal inclui um tensoativo, uma película favorável é formada sem nenhuma necessidade de desengordurar e limpar o material de metal antes. Mais especificamente, em tal caso, tratamento desengordurante do material de metal é simultaneamente obtido na etapa de contato da solução de tratamento.

25 [Pós-tratamento de material de metal]

Um material de metal tendo formado sobre ele uma película de revestimento de conversão química através do método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade é de preferência submetido a tratamento com lavagem com água antes da formação subsequente de uma
30 película de revestimento. Mais especificamente, o método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade inclui uma etapa de contato da solução de tratamento de contato de uma solução de tratamento de su-

perfície de metal contida na composição de tratamento de superfície de metal com o material de metal, e uma etapa de lavagem com água de lavagem do material de metal com água após a etapa de contato da solução de tratamento. Impurezas sobre a superfície da película de revestimento de conversão química são removidas pelo tratamento de lavagem com água antes da formação de uma película de revestimento, que melhora mais a adesividade para uma película de revestimento para oferecer resistência à corrosão favorável.

A película de revestimento de conversão química formada pelo método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade inclui organossiloxano formado pela policondensação de organossilano, e, então, pode ser submetida a tratamento de lavagem com água antes da formação de uma película de revestimento. Mais especificamente, organossilano pode ser removido através de tratamento de lavagem com água, mas organossiloxano polimerizado não será removido porque ele interage fortemente com hidróxidos ou óxidos de zircônio e/ou titânio constituindo a película de revestimento de conversão química. Deste modo, a película de revestimento de conversão química formada através do método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade não vai perder sua adesividade através do tratamento de lavagem com água.

No tratamento de lavagem com água após o tratamento de superfície, a lavagem de água final é de preferência conduzida com água pura. O tratamento de lavagem com água após o tratamento de superfície pode ser lavagem com água pulverizada, lavagem com água por imersão ou uma combinação delas.

Seguindo o tratamento de lavagem com água após o tratamento de superfície, secagem pode ser conduzida conforme necessário de acordo com um método conhecido, mas no caso onde película de revestimento de conversão química for formada através do método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade, a película pode ser revestida após tratamento de lavagem com água sem nenhuma necessidade de tratamento de secagem. Mais especificamente, a formação de uma película de

revestimento de conversão química através do método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade poderia ser seguida por revestimento através de um método a úmido ou de revestimento a úmido. Desse modo, o método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade permite a redução do processo de tratamento de superfície para materiais de metal antes de revestimento por eletrodeposição, tal como uma carroceria de automóvel, carcaça de um veículo de duas rodas ou similar, várias partes e similar antes do revestimento por eletrodeposição.

[Película de revestimento subsequente formada]

Seguindo a formação de uma película de revestimento de conversão química através do método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade, uma película de revestimento é formada sobre a película de revestimento de conversão química, e seus exemplos incluem películas de revestimento formadas por tintas convencionalmente conhecidas tal como uma tinta de eletrodeposição, tinta solvente, tinta aquosa e tinta em pó.

Dentre essas tintas, tinta de eletrodeposição, particularmente tinta de eletrodeposição catiônica, é de preferência para formação de uma película de revestimento. A razão é que a tinta de eletrodeposição catiônica geralmente inclui uma resina tendo um grupo funcional que exibe reatividade ou compatibilidade com grupos amino e, então, ela age sobre o organossiloxano tendo grupos amino contidos na composição de tratamento de superfície de metal como um agente de tratamento de conversão química para melhorar mais a adesividade entre a película de revestimento de eletrodeposição e a película de revestimento de conversão química. A tinta de eletrodeposição de cátion não é particularmente limitada, e seus exemplos incluem tintas de eletrodeposição catiônicas conhecidas tal como uma resina epóxi aminada, resina acrílica aminada e resina epóxi sulfonada.

Seguindo a etapa de lavagem com água de lavagem do material de metal com água após a etapa de contato da solução de tratamento de contato da solução de tratamento de superfície de metal contendo a composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade, ou

seguindo tratamento eletrolítico pelo contato, o material de metal pode ser contatado com uma solução aquosa ácida contendo pelo menos um selecionado do grupo consistindo em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio e zircônio. Mais especificamente, o método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade pode incluir, seguindo a etapa de lavagem com água de lavagem com água do material de metal após a etapa de contato de solução de tratamento, uma etapa de contato ácida de contato do material de metal com uma solução aquosa ácida contendo pelo menos um selecionado do grupo consistindo em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio e zircônio. Isso melhora mais a resistência à corrosão.

A fonte de fornecimento de pelo menos um elemento de metal selecionado do grupo consistindo em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio e zircônio não é particularmente limitada. Exemplos preferidos dele incluem óxidos, hidróxidos, cloretos, nitratos, oxinitratos, sulfatos, oxissulfatos, carbonatos, oxicarbonatos, fosfatos, oxifosfatos, oxalatos, oxioxalatos e compostos de metal orgânico dos elementos de metal que estão prontamente disponíveis.

A solução aquosa ácida contendo os elementos de metal de preferência têm um pH de 2 a 6. O pH da solução aquosa ácida pode ser ajustado com um ácido tal como ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico, ácido clorídrico e ácido orgânico, e álcali tal como hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de lítio, sal de metal alcalino, amônia, sal de amônio e amina.

Seguindo a etapa de lavagem com água de lavagem do material de metal com água após a etapa de contato da solução de tratamento de contato da solução de tratamento de superfície de metal contendo a composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade com o material de metal, ou seguindo tratamento eletrolítico através de contato, o material de metal pode ser contatado com uma solução contendo polímero que contém pelo menos um de um composto de polímero solúvel em água e composto de polímero dispersável em água. Mais especificamente, o método de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade pode

incluir, seguindo a etapa de lavagem com água de lavagem com água do material de metal após a etapa de contato da solução de tratamento, uma etapa de contato da solução contendo polímero de contato do material de metal com uma solução contendo polímero que contém pelo menos um de
 5 um composto de polímero solúvel em água e composto de polímero dispersável em água. Isto melhora mais a resistência à corrosão.

O composto de polímero solúvel em água e composto de polímero dispersável em água não são particularmente limitados, e seus exemplos incluem álcool polivinílico, ácido poli(met)acrílico, copolímero de ácido
 10 acrílico e metacrílico, copolímeros de etileno e monômero acrílico tal como ácido (met)acrílico e (met)acrilato, copolímero de etileno e acetato de vinila, poliuretano, resina fenólica aminomodificada, resina de poliéster, resina epóxi, tanina, ácido tânico e seus sais, e ácido fítico.

Exemplos

15 A invenção é ilustrada mais pelos Exemplos e Exemplos Comparativos que seguem, mas a invenção não deve ser limitada a eles. A quantidade de mistura representa partes em massa a menos que de outro modo mencionado.

Exemplo 1

20 Uma folha de aço laminada a frio comercial (SPC, Fabricada pela Nippon Testpanel Co., Ltd.; 70 mm x 150 mm x 0,8 mm) foi preparada como um material de metal.

[Pré-tratamento de material de metal antes do tratamento de conversão química]

25 [Tratamento desengordurante]

Especificamente, o material de metal foi submetido a tratamento desengordurante a 40° C por dois minutos usando "SURFCLEANER EC92" (fabricado pela Nippon Paint Co., Ltd.) como um agente de tratamento desengordurante alcalino.

30 [Tratamento de lavagem com água após tratamento desengordurante]

Seguindo o tratamento desengordurante, o material de metal foi submetido à lavagem por imersão em um banho de lavagem com água, se-

guida por lavagem por pulverização com água da torneira por cerca de 30 segundos.

[Tratamento de conversão química]

[Geração de policondensado de organossilano]

5 Neste exemplo, 30 partes em massa de KBE903 (3-aminopropil-trietoxissilano, concentração eficaz 100%, fabricado pela Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente misto de 70 partes em massa de água deionizada e 70 partes em massa de álcool isopropílico (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 25°
10 C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio. Em seguida, a solução de reação foi despressurizada para evaporar álcool isopropílico, para então obter um policondensado de organossilano contendo 30% em massa dos ingredientes ativos (daqui em seguida referido como condensado KBE903 (1)).
15 Aqui, o termo "ingredientes ativos" refere-se a componentes não-voláteis.

Antes do tratamento de superfície (tratamento de conversão química) do material de metal, uma composição de tratamento de superfície de metal foi preparada. Especificamente, uma composição de tratamento de superfície de metal foi preparada usando o condensado KBE903 (1) previamente
20 preparado e ácido fluorídrico para zircônio (reagente) como zircônio de tal maneira que as concentrações de zircônio e condensado KBE903 (1) eram 200 ppm cada. Subseqüentemente, a concentração de elemento de metal na composição de tratamento de superfície de metal foi medida com um espectrômetro de emissão de plasma (nome do dispositivo: (ICP) UPO-1
25 MARKII, fabricado pela Kyoto-Koken Inc.). Com base nas medições, a razão de massa (Zr/Si) do elemento zircônio para o elemento silício contidos no organossiloxano foi determinada e é mostrada na Tabela 1.

Ainda, o Grau de policondensação de organossilanos foi avaliado através de ^{29}Si -RMN usando FT-RMN (AVANCE 400 (400 MHz)), fabricado pela Bruker). Mais especificamente, sob a hipótese de que $\text{R}^{13}\text{-Si}(\text{OR}^{14})_3$ (R^{14} é $-\text{CH}_3$ ou C_2H_5) ou $\text{R}^{13}\text{-Si}(\text{OH})_3$ detectado seja um monômero e o restante seja policondensado, o Grau de policondensação foi determi-
30

nado através da fórmula (1) acima mencionada. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

5 Ainda, da mesma maneira, a razão de átomos de silício que se ligam a dois outros átomos de silício, ou que se ligam a três outros átomos de silício, através de átomos de oxigênio que constituem a ligação siloxano para a quantidade total de átomos de silício no organossiloxano e no organossilano não-reagido, que estão contidos na composição de tratamento de superfície de metal, foi determinada. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

10 Também, para os Exemplos e Exemplos Comparativos que seguem, a razão de massa do elemento zircônio para o elemento silício contido no organossiloxano e o Grau de policondensação foram determinados, e os resultados são mostrados nas Tabelas 1 a 4.

15 A composição de tratamento de superfície de metal preparada foi ajustada para pH 3,5 com uma solução aquosa de hidrato de sódio, então, preparada em uma solução de tratamento de superfície de metal. Também a concentração de íons de flúor livres foi ajustada para 5 ppm usando o fluoreto de sódio ácido. A solução de tratamento de superfície de metal foi ajustada para uma temperatura de 30° C, onde o material de metal lavado com água foi imerso por 60 segundos.

20 [Tratamento de lavagem com água após tratamento de conversão química]

O material de metal após o tratamento de conversão química foi submetido a tratamento com pulverização com água da torneira por 30 segundos, e então submetido a tratamento com pulverização com água de íon trocado por dez segundos.

25 [Tratamento de secagem]

O material de metal após o tratamento de lavagem com água foi seco em um forno de secagem elétrico a 80° C por cinco minutos. A quantidade da película de revestimento de conversão química (mg/m^2) foi determinada através da medição do teor de Zr, Si e C contidos na composição de tratamento de superfície de metal usando "XFR1700" (espectrômetro de fluorescência de raio X fabricado pela Shimadzu Co., Ltd.). Os resultados são

30

mostrados na Tabela 3.

[Revestimento por eletrodeposição]

Após o tratamento de conversão química e tratamento de lavagem com água, os materiais de metal em uma condição úmida foram cada
5 um revestidos com "POWERNIX 110" (fabricado pela Nippon Paint Co., Ltd.), uma tinta de eletrodeposição catiônica, para formar uma película de revestimento por eletrodeposição. A espessura da película seca após o revestimento por eletrodeposição era 20 µm. Subseqüentemente, cada material de metal foi lavado com água e assado a 170° C por 20 minutos para se
10 obter placas de teste.

Exemplo 2

Neste exemplo, 15 partes em massa do KBE903 e 15 partes em massa de KBM603 (N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trimetoxissilano, concentração eficaz 100%, fabricados pela Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 70 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a
15 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio para se obter um policondensado de organossilano contendo 30% em massa de ingredientes ativos (daqui em diante referidos com co-condensado (1) KBE903-KBM603)). Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que o co-condensado KBM903-KBM603 (1) foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBE903 (1).
20

25 Exemplo 3

Neste exemplo, 15 partes em massa de KBE903 e 15 partes em massa do KBM603 foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente misto de 70 partes em massa de água deionizada e 70 partes em massa de etanol (temperatura
30 do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio. Em seguida, a solução de reação foi despressurizada para evaporar etanol, deste modo para se obter um policondensado de

organossilano contendo 30% em massa de ingredientes ativos (daqui em diante referidos como co-condensado KBE903-KBM603 (2)). Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que o co-condensado KBE903-KBM603 (2) foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo 4

Neste exemplo, 20 partes em massa de KBE903 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 70 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um policondensado de organossilano contendo 20% em massa de ingredientes ativos. Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que o policondensado do organossilano obtido aqui foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo 5

Neste exemplo, 5 partes em massa do KBE903 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 95 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um policondensado de organossilano contendo 5% em massa de ingredientes ativos. Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que o policondensado do organossilano obtido aqui foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo 6

Neste exemplo, 15 partes em massa do KBE903 como organossilano e 15 partes em massa de KBM403 (3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, concentração eficaz 100%, fabricado pela Shin-Etsu Chemical, Co., Ltd.) foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um pe-

río de 60 minutos em um solvente misto de 70 partes em massa de água deionizada e 70 partes em massa de etanol (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio. Em seguida, a solução de reação foi despressurizada para evaporar etanol, para então obter um policondensado de organossilano contendo 30% em massa de ingredientes ativos. Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que o policondensado de organossilano contendo 30% em massa de ingredientes ativos obtido aqui foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo 7

Neste exemplo, 30 partes em massa de KBM903 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 70 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C) e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um policondensado de organossilano contendo 30% em massa de ingredientes ativos (daqui em diante referido como condensado KBE903 (2)). Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que condensado KBM903 (2) foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBE903 (1), e SNOWTEX N (sílica coloidal, fabricada pela Nissan Chemical Industries, Ltd.) foi adicionada à composição de tratamento de superfície de metal de maneira tal que a composição de tratamento de superfície de metal continha 50 ppm de sílica coloidal.

Exemplo 8

Neste exemplo, 30 partes em massa de KBE903 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 70 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um policondensado de organossilano contendo 30% em massa de ingredientes ativos (daqui em diante referido como condensado KBE903 (2)). Uma placa de teste foi obtida

da mesma maneira que o Exemplo 1 exceto que o condensado KBE903 (2) foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo 9

5 Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 7 exceto que PAA-10C (polialilamina, concentração eficaz 10%, fabricada pela Nitto Boseki Co., Ltd.) foi adicionada à composição de tratamento de superfície de metal no lugar de SNOWTEX N de maneira tal que a composição de tratamento de superfície de metal continha 20 ppm de polialilamina.

10 Exemplo 10

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 7 exceto que ácido nítrico (reagente) como um agente oxidante foi adicionado à composição de tratamento de superfície de metal no lugar de SNOWTEX N de maneira tal que a composição de tratamento de superfície de metal continha 3000 ppm de ácido nítrico.

15 Exemplo 11

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 7 exceto que nitrato de alumínio (reagente) e ácido fluorídrico (reagente) foram adicionados à composição de tratamento de superfície de metal no lugar de SNOWTEX N de maneira tal que a composição de tratamento de superfície de metal continha 500 ppm de nitrato de alumínio e 1000 ppm de ácido fluorídrico.

20 Exemplo 12

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que o Exemplo 7 exceto que RESITOP PL4012 (resina fenólica, fabricada pela Gun Ei Chemical Co., Ltd.) foi adicionada à composição de tratamento de superfície de metal no lugar de SNOWTEX N de tal maneira que a composição de tratamento de superfície de metal continha 200 ppm da resina fenólica.

Exemplo 13

30 Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que o Exemplo 3 exceto que ADEKATOL LB-83 (tensoativo, fabricado pela Asahi Denka Co., Ltd.) foi adicionado à composição de tratamento de superfície de metal

de maneira tal que a composição de tratamento de superfície de metal contenha 200 ppm do tensoativo.

Exemplo 14

5 Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que uma folha de aço de alta tensão (70 mm x 150 mm x 0,8 mm) foi usada como o material de metal no lugar de SPC.

Exemplo 15

10 Neste exemplo, 20 partes em massa do KBM603 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 80 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 80° C por 3 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um policondensado de organossilano contendo 20% em massa de um ingrediente ativo (daqui em diante referido como condensado KBM603 (1)). Uma placa de teste foi
15 obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que condensado KBM603 (1) foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo 16

20 Neste exemplo, 5 partes em massa de KBM603 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente misto de 95 partes em massa de água deionizada e 95 partes em massa de etanol (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio. Em seguida, a solução de reação foi despressurizada para eva-
25 porar etanol, para então obter um policondensado de organossilano contendo 5% em massa de ingredientes ativos. Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 15 exceto que o policondensado de organossilano contendo 5% em massa de ingredientes ativos obtido aqui foi usado para preparar composição de tratamento de superfície de metal no lugar
30 de condensado KBM603 (1).

Exemplo 17

Neste exemplo, 10 partes em massa do KBM603 e 10 partes em

massa de KBM403 (3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, concentração eficaz 100%, fabricado pela Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) foram uniformemente gotejadas de funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 80 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 80° C por 3 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um co-condensado de KBM603 e KBM403. Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 15 exceto que o condensado de organossilano contendo 20% em peso de ingredientes ativos foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBM603 (1).

Exemplo 18

Uma placa de teste foi obtida de uma mesma maneira que no Exemplo 15 exceto que a composição de tratamento de superfície de metal foi preparada para ajustar a concentração de zircônio para 3000 ppm e a concentração de KBM603 (1) para 100 ppm.

Exemplo 19

Uma placa de teste foi obtida de uma mesma maneira que no Exemplo 15 exceto que uma composição de tratamento de superfície de metal foi preparada para ajustar a concentração de zircônio para 100 ppm e a concentração de KBM603 (1) para 100 ppm.

Exemplo 20

Uma placa de teste foi obtida de uma mesma maneira que no Exemplo 15 exceto que nitrato de cobre foi adicionado à composição de tratamento de superfície de metal de tal maneira que a composição de tratamento de superfície de metal continha 20 ppm de cobre.

Exemplo 21

Neste exemplo, 20 partes em massa de KBE603 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 80 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 80° C por 3 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um policondensado de organossilano contendo 20% em massa de ingredientes ativos. Uma pla-

ca de teste foi obtida de uma mesma maneira que o Exemplo 1 exceto que o policondensado do organossilano contendo 20% em massa de ingredientes ativos foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBE903 (1), e sulfato de estanho foi adicionado à composição de tratamento de superfície de metal de tal maneira que a composição de tratamento de superfície de metal continha 20 ppm de estanho.

Exemplo 22

Uma placa de teste foi obtida de uma mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que sulfato de cobre e sulfato de estanho foram adicionados à composição de tratamento de superfície de metal de tal maneira que a composição de tratamento de superfície de metal continha 20 ppm de cobre e 20 ppm de estanho.

Exemplo 23

Uma placa de teste foi obtida de uma mesma maneira que no Exemplo 15 exceto que nitrato de cobre e nitrato de alumínio foram adicionados à composição de tratamento de superfície de metal no lugar de sulfato de estanho, de tal maneira que a composição de tratamento de superfície de metal continha 20 ppm de cobre e 100 ppm de alumínio.

Exemplo 24

Neste exemplo, 50 partes em massa do KBM603 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente misto de 50 partes em massa de água deionizada e 50 partes em massa de etanol (temperatura do solvente: 25° C) e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um policondensado de organossilano. Uma placa de teste foi obtida de uma mesma maneira que no Exemplo 15 exceto que o policondensado de organossilano contendo 50% em massa de ingredientes ativos obtido aqui foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBM603 (1).

Exemplo 25

Neste exemplo, 20 partes em massa do KBM603 como organos-

silano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 80 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), ácido acético foi subsequente-
5
condensa de uma maneira linear, e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um policondensado de organossilano contendo 20% em massa de ingredientes ativos. Uma placa de teste foi obtida de uma mesma maneira que o Exemplo 15 exceto que o policondensado de organossilano contendo 20% em massa de ingredientes
10
ativos obtido aqui foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBM603 (1).

Exemplo 26

Neste exemplo, 5 partes em massa do KBM603 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um
15
período de 60 minutos em um solvente de 95 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 80° C por 3 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter policondensado de organossilano contendo 5% em massa de ingredientes ativos. Uma placa de teste foi obtida de uma mesma maneira que no Exemplo 15 exceto que o
20
policondensado de organossilano contendo 5% em massa de ingredientes ativos obtido aqui foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar de condensado KBM603 (1).

Exemplo Comparativo 1

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exem-
25
plo 1 exceto que a composição de tratamento de superfície de metal foi preparada sem nenhuma adição do condensado KBE903 (1) preparado no Exemplo 1.

Exemplo Comparativo 2

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exem-
30
plo 1 exceto que a composição de tratamento de superfície de metal foi preparada de tal maneira que a concentração do condensado KBE903 (1) não era 200 ppm, mas 5000 ppm.

Exemplo Comparativo 3

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que a composição de tratamento de superfície de metal foi preparada sem nenhuma adição do condensado KBE903 (1) preparado no Exemplo 1, e com a adição de nitrato de magnésio (reagente) de tal maneira que a concentração de nitrato de magnésio era 200 ppm.

Exemplo Comparativo 4

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que a composição de tratamento de superfície de metal foi preparada sem nenhuma adição do condensado KBE903 (1) preparado no Exemplo 1, e com a adição de nitrito de sódio (reagente) de tal maneira que a concentração de nitrito de sódio era 2000 ppm.

Exemplo Comparativo 5

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que o KBM903 como o organossilano não era policondensado, e foi usado para preparar a composição de tratamento de superfície de metal no lugar do condensado KBM903 (1).

Exemplo Comparativo 6

Neste exemplo, 30 partes em massa de KBM403 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 70 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio para se obter um policondensado de organossilano contendo 30% em massa de ingredientes ativos.

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que o policondensado de organossilano obtido aqui foi usado no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo Comparativo 7

Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que o condensado KBE903 preparado no Exemplo 1 não foi adicionado, e RESITOP PL4012 (resina fenólica modificada com amino, fabricada pela Gun Ei Chemical Co., Ltd.) foi adicionada à composição de tra-

tamento de superfície de metal de tal maneira que a concentração do teor de sólido era 200 ppm.

Exemplo Comparativo 8

5 Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que a composição de tratamento de superfície de metal foi preparada com PAA-10C (polialilamina, concentração eficaz 10%, fabricada pela Nitto Boseki Co., Ltd.) no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo Comparativo 9

10 Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que o tratamento de conversão química foi substituído com o tratamento de fosfato de zinco conforme descrito abaixo.

[Tratamento com fosfato de zinco]

15 A folha de aço laminada a frio foi usada como um material de metal, e o material de metal após o tratamento desengordurante e tratamento de lavagem com água foi submetido a ajuste de superfície através de imersão em SURFINE GL1 a 0,3% (agente de ajuste de superfície fabricado pela Nippon Paint Co., Ltd.) por 30 segundos em temperatura ambiente. Subseqüentemente, o material foi imerso em SURFIDINE SD-6350 (agente de tratamento de conversão química de fosfato de zinco fabricado pela Nippon Paint Co., Ltd.) a 42° C por dois minutos.

Exemplo Comparativo 10

25 Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 7 exceto que uma folha de aço de alta tensão (70 mm x 150 mm x 0,8 mm) foi usada como o material de metal no lugar da folha de aço laminada a frio.

Exemplo Comparativo 11

30 Neste exemplo, 2 partes em massa do KBM903 como organossilano foram uniformemente gotejadas de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 98 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixadas reagir a 25° C por 24 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter um policondensado de organossilano contendo 2% em massa de ingredientes ativos. Uma placa

de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que o policondensado de organossilano contendo 2% em massa de ingrediente ativo obtido aqui foi usado no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo Comparativo 12

5 Neste exemplo, 1 parte em massa de KBM603 como organossilano foi uniformemente gotejada de um funil de gotejamento durante um período de 60 minutos em um solvente de 99 partes em massa de água deionizada (temperatura do solvente: 25° C), e então deixada reagir a 25° C por 24
10 horas em uma atmosfera de nitrogênio para obter o policondensado de organossilano contendo 1% em massa de ingrediente ativo. Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que um policondensado de organossilano contendo 1% em massa de ingrediente ativo obtido aqui foi usado no lugar do condensado KBE903 (1).

Exemplo Comparativo 13

15 Uma placa de teste foi obtida da mesma maneira que no Exemplo 1 exceto que XS1003 (N,N'-bis[3-trimetoxissililpropil]etilenodiamina, concentração eficaz 100%, fabricada pela Chisso Corporation) como organossilano foi usada no lugar do condensado KBE903 (1).

20 As placas de teste obtidas nos Exemplos e Exemplos Comparativos foram submetidas aos testes que seguem. Os resultados são mostrados nas Tabelas 3 e 4.

[Tabela 1]

	Material de Metal	Condições de Preparação									
		Zr (ppm)	Zr/Si	F (ppm)	pH	Organossiloxano (Organossilano adicionado (ppm))	Condições de Reação (Solvente)	Outros Aditivos (ppm)	Tempo de Tratamento (seg)		
Exemplo 1	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,9	5	3,5	KBE903 (200)	30% 25° C x 24h (água, IPA 1:1)		60		
Exemplo 2	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8	5	3,5	KBE903(200)KBE903/ KBM603 (1:1,200)	30% 25° C x 24h (água)		60		
Exemplo 3	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8	5	3,5	KBE903(200)KBE903/ KBM603 (1:1,200)	30% 25° C x 24h (água/etanol 1:1)		60		
Exemplo 4	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,9	5	3,5	KBE903(200)	20% 80° C x 8h (água)		60		
Exemplo 5	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8,1	5	3,5	KBE903(200)	5% 25° C x 3h (água)		60		
Exemplo 6	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8,3	5	3,5	KBE903(200)KBE903/ KBM603 (1:1,200)	30% 25° C x 24h (água/etanol 1:1)		60		
Exemplo 7	Folha de Aço Laminada a Frio	200	-	5	3,5	KBE903(200)	30% 25° C x 24h (água)	Silica Coloidal (50)	60		

Continuação...

Exemplo 8	Folha de Aço Laminada a Frio	200	6,4	5	3,5	KBE903(200)	30% 25° C x 24h (água)		60
Exemplo 9	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,6	5	3,5	KBE903(200)	30% 25° C x 24h (água)	PAA(20)	60
Exemplo 10	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,9	5	3,5	KBE903(200)	30% 25° C x 24h (água)	Ácido Nítrico (3000)	60
Exemplo 11	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8	5	3,5	KBE903(200)	30% 25° C x 24h (água)	Ácido Nítrico AL(500) HF(1000)	60
Exemplo 12	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8	5	3,5	KBE903(200)	30% 25° C x 24h (água)	Resina Fenólica (200)	60
Exemplo 13	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,7	5	3,5	KBE903(200)KBE903/ KBM603 (1:1,200)	30% 25° C x 24h (água/etanol 1:1)	Tensoativo(200)	60
Exemplo 14	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8,2	5	3,5	KBE903(200)	30% 25° C x 24h (água)		60
Exemplo 15	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8	5	3,5	KBM603(200)	20% 80° C x 3h (água)		60
Exemplo 16	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,7	5	3,5	KBM603(200)	5% 25° C x 24h (água/etanol 1:1)		60

Continuação...

Exemplo 17	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8,2	5	3,5	KBM603/KBM403 (1:1, 200)	20%	90° C x 3h (água)		60
Exemplo 18	Folha de Aço Laminada a Frio	200	250	15	3,5	KBM603(100)	20%	80° C x 3h (água)		60
Exemplo 19	Folha de Aço Laminada a Frio	200	0,8	4	3,5	KBM603(1000)	20%	80° C x 3h (água)		60
Exemplo 20	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,8	5	3,5	KBM603(200)	20%	80° C x 3h (água)	Cu(20)	60
Exemplo 21	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,8	5	3,5	KBM603(200)	20%	80° C x 3h (água)	Sn(20)	60
Exemplo 22	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8,1	5	3,5	KBM603(200)	20%	80° C x 3h (água)	Cu(20)Sn (20)	60
Exemplo 23	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8	5	3,5	KBM603(200)	20%	80° C x 3h (água)	Cu(10)Al (100)	60
Exemplo 24	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8	5	3,5	KBM603(201)	50%	25° C x 24h (água/etanol 1:1)		60
Exemplo 25	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8,1	5	3,5	KBM603(202)	20% pH 3	25° C x 24h (água)		60
Exemplo 26	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8	5	3,5	KBM603(200)	5%	80° C x 3h (água)		

[Tabela 2]

	Material de Metal	Condições de Preparação							
		Zr (ppm)	Zr/Si	F (ppm)	pH	Organossiloxano (Organossilano adicionado(ppm))	Condições de Reação (Solvente)	Outros Aditivos (ppm)	Tempo de Tratamento (seg)
Exemplo Comparativo 1	Folha de Aço Laminada a Frio	200	-	5	3,5	KBE903(5000)			60
Exemplo Comparativo 2	Folha de Aço Laminada a Frio	200	0,31	5	3,5		30% 25° C x 24h (água/IPA 1:1)		60
Exemplo Comparativo 3	Folha de Aço Laminada a Frio	200	-	5	3,5			Ácido Nítrico Mg(200)	60
Exemplo Comparativo 4	Folha de Aço Laminada a Frio	200	-	5	3,5			Ácido Nítrico Na(2000)	60
Exemplo Comparativo 5	Folha de Aço Laminada a Frio	200	8	5	3,5	KBM903(200)	Nenhum		60
Exemplo Comparativo 6	Folha de Aço Laminada a Frio	200	-	5	3,5	KBM403(200)	30% 25° C x 24h (água)		60

Continuação...

Exemplo Comparativo 7	Folha de Aço Laminada a Frio	200	-	5	3,5			Resina Fenol Modificada com Amimino(200)	60	
Exemplo Comparativo 8	Folha de Aço Laminada a Frio	200	-	5	3,5	PAA10C(200)			60	
Exemplo Comparativo 9	Folha de Aço Laminada a Frio	SURFFINE GL1 0,3% / SURFIDINE 6350 (Fosfato de zinco)								120
Exemplo Comparativo 10	Folha de Aço Laminada a Frio	SURFFINE GL1 0,3% / SURFIDINE 6350 (Fosfato de Zinco)								120
Exemplo Comparativo 11	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,5	5	3,5	KBM903(200)	2% 25° C x 24h (água)		60	
Exemplo Comparativo 12	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,6	5	3,5	KBM603(200)	1% 25° C x 24h (água)		60	
Exemplo Comparativo 13	Folha de Aço Laminada a Frio	200	7,1	5	3,5	XSI1003(200)	(Contendo Metanol)		60	

[Tabela 3]

Exemplo	Material de Metal	Durabilidade (após descansar por 30 dias a 40° C)																		
		Observação de sedimentação	Grau de Policondensação (% em massa)	Razão de Si se ligando a pelo menos dois Si (% mol)	Razão de Si de ligando a pelo menos três Si (% mol)	Quantidade de Película SPC (g/m ²)		Película Zr/Si (razão em peso)	SDT Largura Arrancada (mm)		OCT (mm)	Razão de Si se ligando a pelo menos dois Si (% mol)	SDT Largura Arrancada (mm)		Estabilidade em Armazenamento					
						Zr	Si	C												
Exemplo 1	Folha de Aço Laminada a Frio	a	85	40	40	38	5,6	6,3	6,8	0,2	nenhuma	6,4	30	0,2	nenhuma	b				
Exemplo 2	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	40	50	34	4,6	5,2	7,4	0,2	nenhuma	5,9	30	0,5	nenhuma	a				
Exemplo 3	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	30	60	36	5,9	7,1	6,1	nenhuma	nenhuma	6,3	20	nenhuma	nenhuma	a				

Continuação...

Exemplo 4	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	75	40	30	33	3,3	3,6	10	0,8	1,2	7,0		1,0	1,2	b
Exemplo 5	Folha de Aço Laminaada a Frio	b	40	25	10	47	2,8	3,2	16,8	1,8	1,8	7,9	40			
Exemplo 6	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	90	40	50	45	3,6	4,2	12,5	ne-nhu-ma	0,4	8,3		ne-nhu-ma	0,4	a
Exemplo 7	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	90	40	40	39	7,6	7,9	5,1	0,6	1,2	6,5				
Exemplo 8	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	90	40	40	37	5,2	6,6	7,1	0,2	nenhuma	7,2				

Continuação...

Exemplo 9	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	90	40	40	40	51	4,1	6,8	8,4	nenhuma	nenhuma	6,5				
Exemplo 10	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	90	40	40	40	49	5,8	6,6	8,4	nenhuma	nenhuma	7,1		nenhuma	nenhuma	b
Exemplo 11	Folha de Aço Laminaada a Frio	b	90	40	40	40	46	5,6	6,6	8,2	nenhuma	nenhuma	6,6		nenhuma	nenhuma	b
Exemplo 12	Folha de Aço Laminaada a Frio	b	90	40	40	40	36	3,9	4,7	9,2	0,2	nenhuma	7,4		0,5	1,0	b
Exemplo 13	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	90	30	60	60	34	5,5	6,6	6,2	nenhuma	nenhuma	6,3		nenhuma	nenhuma	b

Continuação...

Exemplo 14	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	40	40	40	51	6,1	7,2	8,4	0,6	7,9		1,0	0,5	b
Exemplo 15	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	40	50	42	4,6	6,1	9,1	nenhuma	6,3	40	nenhuma	1,0	0,5	a
Exemplo 16	Folha de Aço Laminada a Frio	b	80	50	30	38	3,3	3,7	11,5	nenhuma	7,0	50	nenhuma	0,2	0,5	b
Exemplo 17	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	40	50	45	4,6	4,6	9,8	0,2	7,9	40	nenhuma	1,5	1,5	a
Exemplo 18	Folha de Aço Laminada a Frio	b	90	60	20	82	3,1	3,6	26,5	1,7	7,5	50	1,5	0,2	0,5	a

Continuação...

Exemplo 19	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	80	20	28	4,0	4,2	7,0	1,8	1,3	7,9	50	nenhu- ma	ne- nhu ma	nenhu- ma	a
Exemplo 20	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	60	20	57	4,8	5,0	11,9	ne- nhu- ma	nenhuma	4,2	50	nenhu- ma	ne- nhu ma	nenhu- ma	a
Exemplo 21	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	80	20	41	5,0	5,2	8,2	ne- nhu- ma	nenhuma	4,8	50	nenhu- ma	ne- nhu ma	nenhu- ma	a
Exemplo 22	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	60	20	42	4,3	5,5	9,8	ne- nhu- ma	nenhuma	4,0	50	nenhu- ma	ne- nhu ma	nenhu- ma	a
Exemplo 23	Folha de Aço Laminada a Frio	a	90	60	20	39	4,5	3,9	8,7	ne- nhu- ma	nenhuma	4,9	50	nenhu- ma	ne- nhu ma	nenhu- ma	a

Continuação...

Exemplo 24	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	90	30	55	44	5,2	5,9	8,5	nenhu- nhu- ma	nenhuma	4,0	30	nenhu- nhu- ma	nenhu- ma	a
Exemplo 25	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	90	70	20	42	3,3	3,6	12,3	nenhu- nhu- ma	nenhuma	4,7	60	nenhu- nhu- ma	nenhu- ma	a
Exemplo 26	Folha de Aço Laminaada a Frio	a	90	30	20	37	4,2	4,7	8,8	0,2	nenhuma	8,6	30	nenhu- nhu- ma	nenhu- ma	a

[Tabela 4]

Material de Metal	Durabilidade (após descansar por 30 dias a 40° C)														
	Observação de sedimentamento	Grau de Policondensation (% em massa)	Razão de Si se ligando a pelo menos dois Si (% mol)	Razão de Si de ligando a pelo menos três Si (% mol)	Quantidade de Película SPC (g/m ²)			Película Zr/Si em (razão em peso)	SDT Largura Arancada (mm)		OCT (mm)	Razão de Si se ligando a pelo menos dois Si (% mol)	SDT Largura Arancada (mm)		Estabilidade em Armazenamento
					Zr	Si	C		Superfície	Borda			Superfície	Borda	
Exemplo Comparativo 1	b	-	-	-	38	-	-	-	7,6	7,8	9,4	-	-	-	-
Exemplo Comparativo 2	b	85	30	55	18	3,2	4,5	5,6	2,9	2,1	13,8	60	44	3,0	-
Exemplo Comparativo 3	b	-	-	-	-	-	-	-	5,8	5,8	11,2	-	-	-	-

Teste

[Teste de adesividade secundária (SDT)]

As placas de teste obtidas nos Exemplos e Exemplos Comparativos foram providas sobre elas com duas linhas de incisões paralelas longitudinais se estendendo para o metal base, e imersas em 5% em massa de solução aquosa de NaCl a 50° C por 480 horas. Subseqüentemente, as placas foram submetidas à lavagem com água e secagem ao ar, e as incisões foram vedadas com uma fita adesiva "L-PACK LP-24" (fabricada pela Nichiban Co., Ltd.), e então a fita adesiva foi abruptamente retirada. A largura máxima da adesão de tinta à fita adesiva arrancada foi medida. Os resultados são mostrados nas Tabelas 3 e 4.

[Teste de Corrosão de Ciclo (CCT)]

As placas de teste obtidas nos Exemplos e Exemplos Comparativos foram vedadas em suas bordas e superfície traseira com uma fita, e arranhadas com um padrão de corte cruzado (arranhão se estendendo para o metal base) usando um cortador e submetidas a teste CCT sob as condições que seguem. Os resultados são mostrados nas Tabelas 3 e 4.

[Condição de teste CCT]

As placas de teste foram pulverizadas com uma solução aquosa de NaCl a 5% aquecida para 35° C por 2 horas consecutivas em um aparelho de teste de pulverização de sal mantido em uma temperatura de 35° C e uma umidade de 95%, e secas por 4 horas sob condições tendo uma temperatura de 60° C e uma umidade de 20 a 30%, seguido por permanência por 2 horas sob condições úmidas tendo uma temperatura de 50° C e uma umidade de 95% ou mais. Após repetir o ciclo 200 vezes, a largura de inchamento da película de revestimento foi medida.

[Observação de sedimento]

Tratamento de conversão química foi conduzido nos Exemplos e Exemplos Comparativos, e após descansar por 30 dias em temperatura ambiente, turbidez no agente de tratamento de conversão química (geração de sedimento) foi comparada através de observação visual, e capacidade de trabalho foi avaliada através dos critérios que seguem. Os resultados são

mostrados nas Tabelas 3 e 4.

a: Líquido transparente.

b: Levemente nebuloso.

c. Nebuloso.

5 d. Precipitado (sedimento) gerado.

[Estabilidade em armazenamento]

As composições de tratamento de superfície de metal obtidas nos Exemplos e Exemplos Comparativos foram deixadas descansar a 40^o C por 30 dias, e os materiais de metal foram submetidos a tratamento de conversão química. As películas de revestimento de conversão química obtidas foram medidas quanto ao teor de Si, e o teor de Si foi comparado com o teor de Si no caso onde a composição de tratamento de superfície de metal antes do descanso foi usada.

Tomando o teor de Si antes do descanso como 100%, o teor de Si após descanso foi avaliado através dos critérios que seguem.

a: 80% ou mais

b: 60 ou mais, e menos do que 80%

c: 40 ou mais, e menos do que 60%

d: menos do que 40%.

Um teste de adesividade secundária (SDT) foi também conduzido usando as composições de tratamento de superfície de metal após descansarem sob as mesmas condições que no caso de antes do descanso.

Conforme mostrado nas Tabelas 3 e 4, exemplos mostraram resultados mais favoráveis em observação de sedimento, SDT e CCT, e quantidades maiores formadas de películas do que Exemplos Comparativos. Deste modo, foi indicado que a composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a modalidade oferece propriedades de ocultação de metal de base e adesividade de película de revestimento suficientes, e previne corrosão. Ainda, nos Exemplos 2, 3, 6 e 15 a 26, onde um organossiloxano resistente à dissociação tinha sido usado, uma película de revestimento de conversão química suficiente foi formada sobre a superfície de um material de metal mesmo após descansar por 30 dias, o que indica que as

composições de tratamento de superfície de metal têm estabilidade em armazenamento maior do que aquelas em outros Exemplos e Exemplos Comparativos.

Aplicabilidade Industrial

- 5 O material de metal tratado através do método de tratamento de superfície de metal da invenção tem propriedades de ocultação de metal de base, adesividade de película de revestimento e resistência à corrosão suficientes. Deste modo, ela é de preferência usada para aplicações seguidas por tratamento de revestimento, tal como uma carroceria de automóvel antes
- 10 do revestimento, carcaça de um veículo de duas rodas ou similar, várias partes, superfície externa de um recipiente e revestimento de bobina. Ainda, a composição de tratamento de superfície de metal tem boa estabilidade em armazenamento e, então, é favoravelmente usada nos casos onde a composição de tratamento de superfície de metal é repetidamente usada, e mais
- 15 favoravelmente usada para tratamento de superfície de partes grandes tal como uma carroceria de automóvel onde a solução de tratamento é requerida ter uma vida longa.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição para tratamento de superfície de metal para uso em tratamento de superfície de metal contendo
- 5 pelo menos um composto selecionado do grupo consistindo em um composto zircônio e um composto titânio; e
- um organossiloxano, que é um policondensado de organossilano e tem em uma molécula dele pelo menos dois grupos amino, em que
- o Grau de policondensação do organossiloxano representado pela fórmula (1) que segue é pelo menos 40%,
- 10 o teor de composto selecionado de pelo menos um composto do grupo consistindo no composto zircônio e composto titânio na composição de tratamento de superfície de metal é de a partir de 10 ppm a 10000 ppm com relação ao elemento metal,
- o teor do organossiloxano na composição de tratamento de superfície de metal é de a partir de 1 ppm a 2000 ppm com relação ao elemento silício, e
- 15 a razão de massa de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em um elemento zircônio e um elemento titânio contido no composto zircônio e no composto titânio, respectivamente, para um elemento silício contido no organossiloxano é de a partir de 0,5 a 500:
- 20
$$\text{Grau de policondensação \%} = \frac{\text{massa de organossiloxano} \times 100}{(\text{massa de organossilano não-reagido} + \text{massa de organossiloxano})}$$
- Fórmula (1)
- em que, a massa de organossiloxano refere-se à massa de total de dímeros e oligômeros maiores do organossiloxano, e não inclui a massa de organossilano não-reagido.
- 25
2. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a reivindicação 1, em que a razão de massa de total de trímeros e oligômeros maiores do organossilano, para total do organossilano não-reagido e os dímeros do organossilano, é maior do que ou igual a um no organossiloxano.
- 30
3. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo

com a reivindicação 1 ou 2, em que o organossilano tem um ou mais grupos no total selecionados de grupos amino e grupos imino.

4. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o organossiloxano é resistente à dissociação em organossilano.

5. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a reivindicação 4, em que o organossilano tem um grupo amino em uma extremidade dele, e um átomo de silício de grupo silila é ligado a um átomo de nitrogênio do grupo amino com quatro ou mais átomos no meio.

10 6. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a reivindicação 4 ou 5, em que o organossiloxano tem uma ou mais estrutura(s) ramificada(s).

15 7. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer uma das reivindicações 4 a 6, em que a razão de átomos de silício ligados a dois ou mais outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano, para a quantidade total de átomos de silício no organossiloxano e no organossilano não-reagido contido na composição de tratamento de superfície de metal, é pelo menos 20% em mol, no organossiloxano.

20 8. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com a reivindicação 7, em que a razão de átomos de silício que se ligam a pelo menos três outros átomos de silício através de átomos de oxigênio constituindo a ligação siloxano, para a quantidade total de átomos de silício no organossiloxano e no organossiloxano não-reagido contido na composição de tratamento de superfície de metal, é pelo menos 10% em mol, no organossiloxano.

9. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, em que a composição de tratamento de superfície de metal tem um pH de 1,5 a 6,5.

30 10. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer uma das reivindicações a 1 a 9 contendo ainda um composto flúor, o teor do elemento flúor livre na composição de tratamento de superfí-

cie de metal sendo de a partir de 0,01 ppm a 100 ppm.

11. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, contendo ainda pelo menos um agente de oxidação selecionado do grupo consistindo em ácido nítrico, ácido nitroso, ácido sulfúrico, ácido sulfuroso, ácido persulfônico, ácido fosfórico, compostos contendo grupo de ácido carboxílico, composto contendo grupo de ácido sulfônico, ácido clorídrico, ácido brômico, ácido clórico, peróxido de hidrogênio, HMnO_4 , HVO_3 , H_2WO_4 , H_2MoO_4 e seus sais.

12. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, contendo ainda pelo menos um elemento metal selecionado do grupo consistindo em magnésio, zinco, cálcio, alumínio, gálio, índio, cobre, ferro, manganês, níquel, cobalto, cério, estrôncio, elementos terrosos raros, estanho, bismuto e prata.

13. Composição de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, contendo ainda pelo menos um tensoativo selecionado do grupo consistindo em tensoativos não-iônicos, tensoativos aniônicos, tensoativos catiônicos e tensoativos anfólicos.

14. Método de tratamento de superfície de metal para tratamento da superfície de um material de metal compreendendo:

uma etapa de contato de solução de tratamento de contato de uma solução de tratamento de superfície de metal contendo a composição de tratamento de superfície de metal como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 13, com o material de metal; e

uma etapa de lavagem com água de lavagem com água do material de metal após a etapa de contato da solução de tratamento.

15. Método de tratamento de superfície de metal de acordo com a reivindicação 14, em que o material de metal é simultaneamente submetido a tratamento desengordurante na etapa de contato da solução de tratamento.

16. Método de tratamento de superfície de metal de acordo com a reivindicação 14 ou 15, em que o material de metal é eletrolizado como um catodo na etapa de contato da solução de tratamento.

17. Método de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 16, compreendendo uma etapa de contato ácido de contato do material de metal após a etapa de lavagem com água com uma solução aquosa ácida contendo pelo menos um selecionado do grupo consistindo em cobalto, níquel, estanho, cobre, titânio e zircônio.

18. Método de tratamento de superfície de metal de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 a 17, compreendendo uma etapa de contato de solução contendo polímero de contato do material de metal após a etapa de lavagem com água com uma solução contendo polímero contendo pelo menos um de um composto de polímero solúvel em água e um composto de polímero dispersável em água.

19. Material de metal tratado com o método de tratamento de superfície de metal como definido em qualquer uma das reivindicações 14 a 18.

20. Material de metal de acordo com a reivindicação 19, compreendendo uma camada de película de revestimento de tratamento de superfície sobre a superfície de um material de metal baseado em ferro ou material de metal baseado em zinco, em que

a camada de película de revestimento de tratamento de superfície contém pelo menos 10 mg/m² de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em um elemento zircônio e um elemento titânio, e pelo menos 0,5 mg/m² de um elemento silício.

21. Material de metal de acordo com a reivindicação 19, tendo uma camada de película de revestimento de tratamento de superfície sobre a superfície de um material de metal baseado em alumínio ou material de metal baseado em magnésio, em que

a camada de película de revestimento de tratamento de superfície contém pelo menos 5 mg/m² de pelo menos um elemento selecionado do grupo consistindo em um elemento zircônio e um elemento titânio, e pelo menos 0,5 mg/m² de um elemento silício.

22. Material de metal de acordo com a reivindicação 20 ou 21, em que a razão de massa de pelo menos um elemento selecionado do gru-

po consistindo no elemento zircônio e no elemento titânio para o elemento silício é de a partir de 0,5 a 50.

23. Método de revestimento para um material de metal, em que um material de metal é submetido a tratamento de superfície através do método de tratamento de superfície de metal como definido em qualquer uma das reivindicações 14 a 18, e então submetido a revestimento.

RESUMO

Patente de Invenção: "COMPOSIÇÕES PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL, MÉTODO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL E MATERIAL DE METAL".

5 A presente invenção refere-se a uma composição para tratamento de superfície de metal que permite formar uma película de revestimento de conversão química que atinge encobrimento de superfície de base, adesão de revestimento e resistência à corrosão suficientes. São também descritos um método de tratamento de superfície de metal e um material de metal. É especificamente descrita uma composição para tratamento de superfície de metal contendo um composto zircônio e/ou um composto titânio, e um organossiloxano que é um produto de policondensação de um organossilano e tem pelo menos dois grupos amino em uma molécula. A taxa de policondensação do organossiloxano representada pela fórmula matemática (1) abaixo não é menos do que 40%. O teor do composto zircônio e/ou composto titânio na composição de tratamento de superfície de metal e o teor de organossiloxano na composição de tratamento de superfície de metal estão em valores predeterminados, enquanto a razão de massa do elemento zircônio e/ou do elemento titânio contido no composto zircônio e/ou composto titânio com relação ao elemento silício contido no organossiloxano está em um valor predeterminado.

20 Taxa de policondensação % = massa de organossiloxano x 100 /
(massa de organossilano não-reagido + massa de organossiloxano) (1).