



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

(11) PI 0721139-2 B1

(22) Data do Depósito: 20/12/2007

(45) Data de Concessão: 19/06/2018



(54) Título: LÍQUIDO PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE METÁLICA PARA REVESTIMENTO DE ELETRODEPOSIÇÃO CATIÔNICA, MÉTODO PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE METÁLICA, E, MATERIAL DE BASE METÁLICA

(51) Int.Cl.: C23C 22/06; C23C 22/34; C23C 28/00; C25D 13/20

(30) Prioridade Unionista: 20/12/2006 JP 2006-343621, 22/11/2007 JP 2007-303746, 27/04/2007 JP 2007-119665

(73) Titular(es): CHEMETALL GMBH

(72) Inventor(es): TOSHIO INBE; HIROSHI KAMEDA; THOMAS KOLBERG

“LÍQUIDO PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE METÁLICA PARA REVESTIMENTO DE ELETRODEPOSIÇÃO CATIÔNICA, MÉTODO PARA TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE METÁLICA, E, MATERIAL DE BASE METÁLICA”

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção refere-se a um líquido para tratamento de superfície metálica, especificamente a um líquido para tratamento de superfície metálica apropriado para revestimento de eletrodeposição catiônica e um método para tratamento de superfície metálica.

ANTECEDENTES DA TÉCNICA

[002] A fim de fornecer propriedades anticorrosão aos vários materiais de base metálica, os tratamentos de superfície vêm sendo realizados há muito tempo. Especificamente, um tratamento com fosfato de zinco geralmente é empregado nos materiais de base metálica que constituem os automóveis. Contudo, este tratamento com fosfato de zinco possui um problema de geração de lama como um subproduto. Consequentemente existe a demanda de um tratamento de superfície sem uso de fosfato de zinco para uma próxima geração e um tratamento de superfície com íons zircônio é um de tais tratamentos (vide, por exemplo, Documento de patente 1).

[003] Neste ínterim, materiais de base metálica que constituem os automóveis e necessitam de propriedades altas de anticorrosão são submetidos ao revestimento de eletrodeposição catiônica seguindo-se o tratamento de superfície. O revestimento de eletrodeposição catiônica é realizado com base no fato de que a película revestida obtida por revestimento de eletrodeposição catiônica possui propriedades anticorrosão superiores e possui "poder de arremesso" geralmente referido, que é uma propriedade que permite aos corpos dos automóveis que possuem uma forma complicada serem completamente revestidos.

[004] Contudo foi recentemente provado que, quando um material de

base metálica que teve a superfície tratada com os íons zircônio é submetido ao revestimento de eletrodeposição catiônica pode haver um caso em que nenhum efeito significativo em termos de poder de arremesso seja obtido, por exemplo, o poder de arremesso pode não ser suficiente para placas de aço laminadas a frio, em alguns casos. Consequentemente, quando o revestimento de eletrodeposição catiônica é realizado, propriedades anticorrosão suficientes não podem ser obtidas se o poder de arremesso não for suficiente.

[005] Documento de Patente 1: Publicação do Pedido de Patente Japonês Não-examinado Número 2004-218070,

REVELAÇÃO DA INVENÇÃO

Problemas a Serem Resolvidos pela Invenção

[006] Um objetivo da presente invenção é prover um tratamento de superfície com íons zircônio que permita poder de arremesso suficiente e exiba propriedades anticorrosão superiores, quando o material de base metálica tratado na superfície é submetido ao revestimento de eletrodeposição catiônica.

Meios para Solucionar os Problemas

[007] Os aspectos da presente invenção são como se seguem. Em um primeiro aspecto da presente invenção, um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica contém íons zircônio e possui um pH na faixa de 1,5 a 6,5 onde: a concentração de íons zircônio está na faixa de 10 a 10.000 ppm; e a razão de concentração de íons de estanho para íons zircônio é de 0,005 a 1 em uma base de massa.

[008] Em um segundo aspecto da presente invenção, um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica de acordo com o primeiro aspecto inclui, adicionalmente, um composto de poliamina.

[009] Em um terceiro aspecto da presente invenção, um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição

catiônica de acordo com o primeiro ou segundo aspecto inclui, adicionalmente, íons de cobre.

[0010] Em um quarto aspecto da presente invenção, um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica, de acordo com qualquer um dos primeiro ao terceiro aspectos inclui adicionalmente, íons de flúor, nos quais a quantidade de íons de flúor livre em um pH de 3,0 está na faixa de 0,1 a 50 ppm.

[0011] Em um quinto aspecto da presente invenção, um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica, de acordo com qualquer um dos primeiro ao quarto aspectos inclui, adicionalmente um composto quelato.

[0012] Em um sexto aspecto do líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica de acordo com o quinto aspecto da presente invenção, o composto quelato é ácido sulfônico.

[0013] Em um sétimo aspecto da presente invenção, um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica, de acordo com qualquer um do primeiro ao sexto aspectos adicionais inclui um agente oxidante.

[0014] Em um oitavo aspecto da presente invenção, um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica, de acordo com qualquer um do primeiro ao sétimo aspectos adicionais inclui, pelo menos um íon selecionado do grupo consistindo em íons de alumínio e íons de índio.

[0015] Em um nono aspecto da presente invenção, a método para tratamento de superfície metálica inclui uma etapa de sujeição de um material de base metálica a um tratamento de superfície com o líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica, de acordo com qualquer um do primeiro ao oitavo aspectos.

[0016] Em um décimo aspecto da presente invenção, um material de

base metálica inclui uma película de revestimento formada por um tratamento de superfície obtido pelo método para tratamento de superfície metálica de acordo com o nono aspecto.

[0017] Em um décimo primeiro aspecto da presente invenção, um material de base metálica inclui uma película de revestimento possuindo uma razão de elemento de zircônio/estanho em uma base de peso sendo de 1/10 a 10/1 formado no material de base metálica de acordo com o décimo aspecto.

[0018] Em um décimo segundo aspecto da presente invenção, um método de revestimento de eletrodeposição catiônica inclui: a etapa de sujeição de um material de base metálica a um tratamento de superfície com o líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica, de acordo com qualquer um do primeiro ao oitavo aspectos; e uma etapa de sujeição de material de base metálica tratado na superfície ao revestimento de eletrodeposição catiônica.

[0019] Em um décimo terceiro aspecto da presente invenção, um material de base metálica revestido por eletrodeposição catiônica é obtido com o método de revestimento de eletrodeposição catiônica de acordo com o décimo segundo aspecto.

[0020] Consequentemente, o líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção é um líquido de tratamento para conversão química contendo íons zircônio e íons de estanho, e possuindo um pH na faixa de 1,5 a 6,5, onde a concentração de íons zircônio está na faixa de 10 a 10,000 ppm, e o teor de íons de estanho com relação aos íons zircônio é de 0,005 a 1 em uma base de peso. Além disso, o líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica pode conter, adicionalmente, um composto de poliamina, íons de cobre, íons de flúor, um composto quelato, um agente oxidante, e um agente de prevenção de ferrugem. Quando os íons de flúor estão incluídos, a quantidade de íons de flúor livre em um pH de 3,0

poderá ser de 0,1 a 50 ppm.

[0021] O método para tratamento de superfície metálica da presente invenção inclui a etapa de sujeição de um material de base metálica a um tratamento de superfície com o líquido para tratamento de superfície metálica mencionado acima.

[0022] Uma película de revestimento obtida pelo tratamento de superfície é formada no material de base metálica tratado na superfície da presente invenção. A razão de elemento de zircônio/estanho com base no peso na película de revestimento pode ser de 1/10 a 10/1.

[0023] O método de revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção inclui uma etapa de sujeição de um material de base metálica a um tratamento de superfície com o líquido para tratamento de superfície metálica mencionado acima e uma etapa de sujeição de material de base metálica tratado na superfície ao revestimento de eletrodeposição catiônica.

[0024] O material de base metálica revestido por eletrodeposição catiônica da presente invenção é obtido pelo método de revestimento mencionado acima.

Efeitos da Invenção

[0025] Acredita-se que o poder de arremesso atingido pelo líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção possa ser aperfeiçoado por inclusão dos íons de estanho além dos íons zircônio quando o revestimento de eletrodeposição catiônica for realizado após formação de uma película de revestimento de conversão com este líquido de tratamento. Embora não-claras, as bases podem ser concebidas como se segue.

[0026] Quando os íons zircônio são empregados sozinhos, acredita-se que a formação de sua película de revestimento de óxido seja executada simultaneamente com gravação do material de base metálica em um meio

ácido. Contudo, uma vez que os materiais de segregação e semelhantes dos compostos contendo silício ou carbono além da sílica podem estar presentes nas placas de aço laminadas a frio, tais partes não são suscetíveis à gravação. Portanto, a película de revestimento não pode ser formada uniformemente com óxido de zircônio, pelo que, porções sem formação de película de revestimento podem estar presentes. Uma vez que se acredita que uma diferença no fluxo da corrente elétrica seja gerada entre as partes com e sem formação da película de revestimento, a eletrodeposição não é executada uniformemente e, conseqüentemente, o poder de arremesso não pode ser suficientemente atingido.

[0027] Quando os íons de estanho estão adicionalmente presentes, isto é adicionalmente considerado como se segue. Uma vez que os íons de estanho são menos prováveis de serem afetados na placa de aço em comparação aos íons zircônio, sua película de revestimento de óxido pode ser mais facilmente formada sobre o material de base. Embora a formação da película de revestimento de íons de estanho não seja específica para as partes onde os íons zircônio não são significativamente depositados, a formação da película de revestimento de óxido dos íons de estanho não é restrita a uma parte específica, enquanto apresenta outra parte que permanece sem formação da película. Como resultado, os íons de estanho formariam a película de revestimento, tal que ela cobrisse a parte onde o íon de zircônio não pudesse formar a película de revestimento.

[0028] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode aperfeiçoar a adesividade à película revestida por eletrodeposição catiônica através da inclusão do composto de poliamina e, conseqüentemente, pode passar no teste SDT em condições mais estridentes. Além disto, o líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode aperfeiçoar as propriedades anticorrosão

por inclusão do íon de cobre. Embora as bases não sejam claras, acredita-se que alguma interação possa ocorrer entre o cobre e o zircônio na formação da película de revestimento. Adicionalmente, o líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode formar uma película de revestimento de óxido zircônio em um modo estável por inclusão de um composto quelato, quando um metal diferente de zircônio é incluído em grande quantidade. Acredita-se que esta ocorrência resulte da captura pelo composto quelato dos íons metálicos que mais provavelmente serão depositados que o zircônio.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[0029] A figura 1 mostra uma vista em perspectiva ilustrando um exemplo da caixa para uso na avaliação do poder de arremesso; e

[0030] A figura 2 mostra uma vista ilustrando esquematicamente a avaliação do poder de arremesso.

MODO PREFERIDO DE REALIZAR A INVENÇÃO

[0031] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção é um líquido de tratamento para conversão química que contém íons zircônio e íons de estanho, e possui um pH na faixa de 1,5 a 6,5.

[0032] Os íons zircônio estão incluídos em uma concentração na faixa de 10 a 10,000 ppm. Quando a concentração for inferior a 10 ppm, propriedades anticorrosão suficientes não podem ser obtidas, uma vez que a deposição da película de revestimento de zircônio não é suficiente. Além disto, mesmo que a concentração possa exceder 10,000 ppm, um efeito para justificar a quantidade não pode ser exibido, uma vez que a quantidade de deposição da película revestida de zircônio não é aumentada e a adesividade da película revestida pode ser deteriorada, pelo que, conduzindo ao desempenho de anticorrosão inferior, tal como aquele em SDT. O limite inferior e o limite mais alto da concentração são, preferivelmente 100 ppm e

500 ppm, respectivamente.

[0033] A concentração de íons metal no presente documento, quando um complexo ou óxido do mesmo for formado, é representada pela concentração com base no elemento metálico, levando-se em consideração apenas o átomo de metal no complexo ou óxido. Por exemplo, a concentração com base no elemento metálico de zircônio de 100 ppm de íons complexos ZrF_6^{2-} (peso molecular: 205) é calculada para ser de 44 ppm pela fórmula de $100 \times (91/205)$. No líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção o composto metálico (composto de zircônio, composto de estanho, composto de cobre e outros compostos metálicos) está incluído apenas em uma proporção leve, se presente, no estado não-iônico, tal como uma porção de óxido, e acredita-se que esteja presente quase na forma do íon metálico. Portanto, a concentração do íon metálico referida no presente documento é, independente da presença na forma da porção não-iônica, a concentração do íon metálico quando se presume que o mesmo esteja presente como o íon metálico dissociado em um nível de 100%.

[0034] O íon de estanho incluído no líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção é preferivelmente um cátion bivalente. Quando o íon de estanho possuir outra valência, o efeito pretendido não será exibido. Contudo, o íon de estanho não está limitado ao cátion bivalente, porém pode ser usado na presente invenção à medida que puder ser depositado sobre o material de base metálica. Por exemplo, quando os íons de estanho formarem um complexo, este poderá ser um cátion quadrivalente, que também poderá ser usado na presente invenção. A concentração de íons de estanho é de 0,005 a 1 em uma base de peso com relação à concentração de íons zircônio. Quando a razão for inferior a 0,005 o efeito por adição não será exibido, embora zircônio possa não ser significativamente depositado quando a razão exceder 1. O limite

mais baixo e o limite mais alto da concentração são preferivelmente de 0,02 e 0,2, respectivamente. Contudo, quando a quantidade total do íon de zircônio e íon de estanho for muito pequena o efeito da presente invenção pode não ser exibido. Portanto, a concentração total do íon de zircônio e do íon de estanho no líquido para tratamento de superfície metálica da presente invenção preferivelmente não será inferior a 15 ppm.

[0035] O teor dos íons de estanho no líquido para tratamento de superfície metálica da presente invenção é preferivelmente é preferivelmente de 1 a 100 ppm. Quando o teor for inferior a 1 ppm, a deposição de estanho na porção onde zircônio não formaria a película de revestimento pode ser insuficiente, e as propriedades anticorrosão tais como aquelas no SDT serão provavelmente inferiores. Quando o teor exceder 100 ppm, a deposição da película de revestimento de zircônio poderá ser difícil, pelo que as propriedades anticorrosão e o aspecto de revestimento serão provavelmente inferiores. A concentração é mais preferivelmente de 5 a 100 ppm, e ainda mais preferivelmente de 5 a 50 ppm.

[0036] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção possui um pH na faixa de 1,5 a 6,5. Quando o pH for inferior a 1,5, o material de base metálica não poderá ser suficientemente gravado de modo a diminuir a quantidade da película de revestimento, e propriedades anticorrosão suficientes não poderão ser obtidas. Além disto, a estabilidade do líquido para tratamento pode não ser suficiente. Em contraste, quando o pH for superior a 6,5, gravação em excesso pode conduzir à falha na formação de película de revestimento suficiente ou uma quantidade de adesão não-uniforme e espessura de película da película de revestimento pode afetar adversamente o aspecto do revestimento e semelhantes. O limite mais baixo e o limite mais alto do pH são preferivelmente de 2,0 e 5,5, e ainda mais preferivelmente de 2,5 e 5,0, respectivamente.

[0037] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode incluir, adicionalmente, um composto de poliamina para aperfeiçoar a adesividade à película revestida por eletrodeposição de cátion que é formada após o tratamento da superfície. O composto de poliamina empregado na presente invenção é tido como sendo fundamentalmente significativo sendo uma molécula orgânica possuindo um grupo amino. Embora especulativo, o grupo amino é dito como sendo incorporado à película de revestimento por uma ação química com óxido de zircônio depositado como uma película de revestimento sobre a placa de base metálica, ou com a placa de base metálica. Além disto, o composto de poliamina que é uma molécula orgânica é tido como sendo responsável pela adesividade em relação à película revestida provida sobre a placa de base metálica possuindo a película de revestimento formada sobre a mesma. Portanto, quando o composto de poliamina que é uma molécula orgânica possuindo um grupo amino é empregado, a adesividade entre a placa de base metálica e a película revestida é significativamente aperfeiçoada e resistência à corrosão superior pode ser obtida. Exemplos de composto de poliamina incluem condensados de hidrólise de aminossilano, polivinilamina, polialilamina, resinas fenólicas solúveis em água possuindo um grupo amino, e semelhantes. Uma vez que a quantidade de amina pode ser ajustada livremente, o condensado de hidrólise de aminossilano é preferido. Portanto, exemplos de líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção incluem, por exemplo, os líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica que contêm íons zircônio, íons de estanho, e um condensado de hidrólise de aminossilano; os líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica que contêm íons zircônio, íons de estanho e polialilamina; e os líquidos para tratamento de superfície metálica

para revestimento de eletrodeposição catiônica que contêm íons zircônio, íons de estanho, e uma resina fenólica solúvel em água possuindo um grupo amino. Além disto, estes líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica podem conter flúor conforme descrito mais adiante.

[0038] O condensado de hidrólise de aminossilano é obtido por realização de condensação de hidrólise de um composto aminossilano. Exemplos do composto aminossilano incluem vinil triclorossilano, vinil trimetoxissilano, vinil trietoxissilano, 2-(3,4 epoxiciclohexil)-etil trimetoxissilano, 3-glicidoxipropil trimetoxissilano, 3-glicidoxipropil metildietoxissilano, 3-glicidoxipropil trietoxissilano, p-estiril trimetoxissilano, 3-metacriloxipropil metildimetoxissilano, 3-metacriloxipropil trimetoxissilano, 3-metacriloxipropilmetildietoxissilano, 3-metacriloxipropil trietoxissilano, 3-acriloxipropil trimetoxissilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetil dimetoxissilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropil trimetoxissilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropil trietoxissilano, 3-aminopropil trimetoxissilano, 3-aminopropil trietoxissilano, 3-trietoxissilil-N-(1,3-dimetil-butilideno)-propilamina, N-fenil-3-aminopropil trimetoxissilano, cloridrato de N-(vinilbenzil)-2-aminoetil-3-aminopropil trimetoxissilano, 3-ureidepropil trietoxissilano, 3-cloropropil trimetoxissilano, 3-mercaptopropil metildimetoxissilano, 3-mercaptopropil trimetoxissilano, bis(trietoxissililpropil)tetrassulfeto, e propil trietoxissilano de 3-isocianato, que são agentes de acoplamento de silano possuindo um grupo amino. Além disto, exemplos de produtos comercialmente disponíveis que podem ser empregados incluem "KBM-403", "KBM-602", "KBM-603", "KBE-603", "KBM-903", "KBE-903", "KBE-9103", "KBM-573", "KBP-90" (todas as marcas registradas, fabricadas pela Shin-Etsu Chemical Co.), "XS1003" (marca registrada, fabricada pela Chisso Corporation), e semelhantes.

[0039] A condensação hidrolítica do aminossilano mencionado

anteriormente pode ser realizada por um método bem conhecido dos versados na técnica. Especificamente, a condensação hidrolítica pode ser realizada por adição de água necessária à hidrólise do grupo alcoxissilila para pelo menos um tipo de composto aminossilano e agitação da mistura enquanto aquecendo conforme necessário. O grau de condensação pode ser regulado com a quantidade de água usada.

[0040] Um grau maior de condensação de condensado de hidrólise de aminossilano é preferido, uma vez que neste caso, quando o zircônio é depositado como um óxido, o condensado de hidrólise de aminossilano acima tende a ser facilmente incorporado ao presente documento. Por exemplo, a porção em uma base de peso do dímero ou multímeros de ordem maior do aminossilano na quantidade total do aminossilano é preferivelmente não-inferior a 40%, mais preferivelmente não-inferior a 50%, ainda mais preferivelmente não-inferior a 70%, e mesmo mais preferivelmente não-inferior a 80%. Portanto, quando aminossilano é deixado reagir na reação de condensação hidrolítica é preferido permitir a reação sob condições onde o aminossilano será mais provavelmente hidrolisado e condensado, tais como aquelas onde é empregado um solvente aquoso contendo um catalisador, tal como, ácido acético e álcool como o solvente. Além disto, quando se permite uma reação sob condições com uma concentração de aminossilano comparativamente alta, um condensado de hidrólise possuindo um alto grau de condensação é obtido. Especificamente é preferido que se permita a condensação hidrolítica em uma concentração de aminossilano na faixa de 5% a 50% em peso. O grau de condensação pode ser determinado por medição de ^{29}Si -NMR.

[0041] Assim como a polivinilamina e polialilamina podem ser empregados produtos comercialmente disponíveis. Exemplos de polivinilamina incluem "PVAM-0595B" (marca registrada, fabricado pela Mitsubishi Chemical Corporation) e semelhantes e exemplos de polialilamina

incluem "PAA-01", "PAA-10C", "PAA-H-10C", "PAA-D-41HCl" (todas as marcas registradas fabricadas pela Nitto Boseki Co., Ltd.) e semelhantes.

[0042] O peso molecular do composto de poliamina está preferivelmente na faixa de 150 a 500.000, Quando o peso molecular for inferior a 150, a película de revestimento de conversão possuindo adesividade suficiente pode não ser obtida. Quando o peso molecular exceder 500.000, a formação da película de revestimento pode ser inibida. O limite mais baixo e o limite mais alto são mais preferivelmente de 5.000 e 70.000, respectivamente. Quando o composto de poliamina possuir o grupo amino em quantidade muito grande, isto pode influenciar adversamente a película de revestimento, embora o efeito de aperfeiçoamento da adesividade com a película de revestimento provido pelo grupo amino não é significativamente obtido quando a quantidade é muito pequena. Portanto, o composto de poliamina possui, preferivelmente, um grupo amino primário e/ou secundário não-inferior a 0,1 mmol e não-superior a 17 mmol por grama de teor sólido e, mais preferivelmente um grupo amino primário e/ou secundário não-inferior a 3 mmol e não-superior a 15 mmol por grama do teor de sólido.

[0043] O número de mols do grupo amino primário e/ou secundário por grama de teor sólido do composto de poliamina pode ser determinado de acordo com a fórmula (1) que se segue.

[0044] Quantidade do grupo amino = $(mX - nY) / (m + n)$. Fórmula (1) onde a razão em peso do teor de sólidos do composto de poliamina e do composto possuindo um grupo funcional A e/ou um grupo funcional B é definida como m:n; o número de mmols do grupo funcional A e/ou do grupo funcional B por grama do composto possuindo o grupo funcional A e/ou o grupo funcional B é definido como Y; e o número de mmols do grupo amino primário e/ou secundário incluído por grama do composto de poliamina quando o composto possuindo o grupo funcional A e/ou o grupo funcional B não está incluído na composição para o tratamento da superfície metálica é

definido como X.

[0045] O teor do composto de poliamina no líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode estar na faixa de 1 a 200% com base no peso do metal de zircônio incluído no líquido para tratamento da superfície. Quando o teor for inferior a 1%, o efeito pretendido poderá não ser exibido, embora o teor excedendo a 200% pode conduzir a uma falha na formação suficiente da película de revestimento. O limite mais alto do teor é mais preferivelmente de 120%, mais preferivelmente 100%, ainda mais preferivelmente 80%, e mesmo mais preferivelmente 60%.

[0046] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode conter, adicionalmente, um íon de cobre para aperfeiçoar as propriedades anticorrosão. Com relação à quantidade de íons de cobre, a concentração preferivelmente responde por 10 a 100% com relação à concentração de íons de estanho. Quando a concentração for inferior a 10%, o efeito pretendido poderá não ser exibido, embora deposição de zircônio possa ser difícil, similarmente ao caso dos íons de estanho quando exceder a concentração de íons de estanho. Exemplos de líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção incluem, por exemplo, os líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica que contêm íons zircônio, íons de estanho e íons de cobre. Neste caso, os íons de flúor descritos mais tarde podem ser adicionalmente incluídos e o composto de poliamina mencionado anteriormente pode ser incluído.

[0047] É preferido que o líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção contenha íons de flúor. Uma vez que a concentração de íons de flúor varia dependendo do pH, a quantidade de íons de flúor livres é definida em um pH

específico. Na presente invenção, a quantidade de íons de flúor livres em um pH de 3,0 está na faixa de 0,1 a 50 ppm. Quando a quantidade for inferior a 0,1 ppm, o material de base metálica não poderá ser suficientemente gravado, de modo que a quantidade da película de revestimento é diminuída e propriedades de anticorrosão suficientes não poderão ser obtidas. Além disto, o líquido para tratamento pode não ter estabilidade suficiente. Em contraste, quando a quantidade estiver acima de 50 ppm, gravação em excesso pode conduzir à falha na formação de película de revestimento suficiente ou uma quantidade de adesão irregular e a espessura da película de revestimento podem afetar adversamente a aparência do revestimento e semelhantes. O limite mais baixo e o limite mais alto são preferivelmente de 0,5 ppm e 10 ppm, respectivamente. Exemplos de líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção incluem, por exemplo, os líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica que contêm íons zircônio, íons de estanho e íons de flúor.

[0048] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode incluir um composto quelato. Por inclusão do composto quelato, a deposição de outros metais além de zircônio pode ser suprimida no líquido para tratamento e a película de revestimento de óxido de zircônio pode ser formada estavelmente. Podem ser exemplificados como composto quelato, aminoácido, ácido aminocarboxílico, composto fenólico, ácido carboxílico aromático, ácido sulfônico, ácido ascórbico e semelhantes. O ácido carboxílico possuindo um grupo hidroxila, tal como, ácido cítrico e ácido glicônico, convencionalmente conhecidos como agentes quelantes, não pode exercer a sua função de forma suficiente na presente invenção.

[0049] Podem ser extensivamente empregados como o aminoácido, vários aminoácidos ocorrendo naturalmente e aminoácidos sintéticos, bem

como aminoácidos possuindo pelo menos um grupo amino e pelo menos um grupo ácido (grupo carboxila, grupo ácido sulfônico ou semelhantes) em uma molécula. Dentre estes, pelo menos um selecionado do grupo consistindo em alanina, glicina, ácido glutâmico, ácido aspártico, histidina, fenilalanina, asparagina, arginina, glutamina, cisteína, leucina, lisina, prolina, serina, triptofano, valina e tirosina e um sal dos mesmos pode ser preferivelmente empregado. Adicionalmente, quando existe um isômero óptico do aminoácido, qualquer um pode ser apropriadamente usado, independente das formas, isto é, forma L, forma D ou corpos racêmicos.

[0050] Além disto, podem ser extensivamente usado como o ácido aminocarboxílico, um composto possuindo ambos os grupos funcionais, um grupo amino e um grupo carboxila em uma molécula diferente do aminoácido descrito acima. Dentre estes pelo menos um selecionado do grupo consistindo em ácido dietilenotriamina penta acético (DTPA), ácido hidroxietililenodiamina triacético (HEDTA), ácido trietilenotetraamina hexa acético (TTHA), ácido 1,3-propanodiamina tetra acético (PDTA), ácido 1,3-diamino-6-hidroxiopropano tetra acético (DPTA-OH), ácido hidroxietilimino diacético (HIDA), dihidroxietilglicina (DHEG), ácido glicoléter diamina tetra acético (GEDTA), ácido dicarboximetil glutâmico (CMGA), ácido (S,S)-etilenodiamina disuccínico (EDDS), ácido etilenodiamina tetra acético (EDTA), ácido nitrilo triacético (NTA), e um sal do mesmo pode ser preferivelmente empregado.

[0051] Adicionalmente, exemplos de composto fenólico incluem compostos possuindo dois ou mais grupos hidroxila fenólicos e grupos fenólicos incluindo os mesmos como um esqueleto básico. Exemplos do primeiro incluem catecol, ácido gálico, pirogallol, ácido tânico e semelhantes. Neste ínterim, exemplos do ultimo incluem flavonoides, tais como, flavona, isoflavona, flavonol, flavonona, flavanol, antocianina, aurona, calcona, galato de epigallocatequina, galocatequina, teaflavina, daidzina, genistina, rutina e

miricitrina, compostos polifenólicos incluindo tanina, catequina e semelhantes, polivinilfenol, resol solúvel em água, resinas novolak, lignina e semelhantes. Dentre estes, tanina, ácido gálico, catequina e pirogalol são especificamente preferidos.

[0052] Como o ácido sulfônico pode ser preferivelmente empregado, pelo menos um selecionado do grupo consistindo em ácido metanossulfônico, ácido isetiônico, taurino, ácido naftalenodissulfônico, ácido aminonaftalenodissulfônico, ácido sulfosalicílico, um condensado de ácido naftalenossulfônico-aldeído fórmico, ácido alquilnaftalenossulfônico e semelhantes e um sal dos mesmos.

[0053] Quando ácido sulfônico for empregado, o desempenho de revestimento e resistência à corrosão do objeto, seguindo-se o tratamento de conversão química pode ser melhorado. Embora o mecanismo não esteja claro, as bases que se seguem foram concebidas.

[0054] Primeiro, uma vez que existem produtos de segregação de sílica e semelhantes na superfície do objeto, tal como, placas de aço que tornam a composição de superfície não-uniforme, uma porção não suscetível a gravação no tratamento de conversão química pode estar presente. Contudo, especula-se que tal porção que não é suscetível à gravação possa ser especificamente gravada por adição de ácido sulfônico e, conseqüentemente, uma película de óxido de metal uniforme provavelmente será formada na superfície do objeto. Em outras palavras, acredita-se que o ácido sulfônico atue como um acelerador da gravação.

[0055] Em segundo lugar, é possível que no tratamento de conversão química, o gás hidrogênio que pode ser gerado por reação de conversão química iniba a reação na interface, sendo especulado que o ácido sulfônico remove o gás hidrogênio através da ação de despolarização, pelo que acelerando a reação.

[0056] Destes o uso de taurino é preferido, uma vez que ele possui

ambos um grupo amino e um grupo sulfona. O teor do ácido sulfônico está preferivelmente na faixa de 0,1 a 10.000 ppm, e mais preferivelmente na faixa de 1 a 1.000 ppm. Quando o teor for inferior a 0,1 ppm, o efeito não será significativamente exibindo, embora deposição de zircônio possa ser inibida quando o teor exceder 10.000 ppm.

[0057] O emprego de ácido ascórbico conduz à formação uniforme da película de óxido de metal, tal como, óxido de zircônio, óxido de estanho e semelhantes sobre a superfície do objeto por tratamento de conversão química e o desempenho do revestimento e resistência à corrosão podem ser melhorados. Embora o mecanismo não esteja claro, a ação de gravação no tratamento de conversão química é executado de forma uniforme sobre o objeto, tal como, placas de aço e, conseqüentemente, especula-se que óxido de zircônio e/ou óxido de estanho seja depositado na parte gravada para formar película de óxido de metal totalmente uniforme. Além disto, especula-se que o estanho se torne apto a ser depositado na forma de metal de estanho na interface de metal devido a alguma influência e como uma conseqüência o óxido de zircônio é depositado na parte onde o metal de estanho foi depositado, pelo que, a dissimulação da superfície no objeto pode ser aperfeiçoada como um todo. O teor de ácido ascórbico está preferivelmente na faixa de 5 a 5.000 ppm, e mais preferivelmente na faixa de 20 a 200 ppm. Quando o teor for inferior a 5 ppm, o efeito não será significativamente exibido, embora deposição de zircônio possa ser inibida quando o teor exceder 5.000 ppm.

[0058] Quando o agente quelante é incluído, seu teor é preferivelmente 0,5 a 10 vezes a concentração da concentração total de outros íons metálicos, exceto para zircônio, tal como íon de estanho e íon de cobre. Quando a concentração for inferior a 0,5 vezes, o efeito pretendido poderá não ser exibido, embora uma concentração excedendo 10 vezes possa influenciar adversamente a formação da película de revestimento.

[0059] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode conter adicionalmente um agente de prevenção de ferrugem nitrogenado, sulfuroso e/ou fenólico. O agente de prevenção de ferrugem pode inibir a corrosão através da formação de uma película de revestimento anticorrosão na superfície metálica. Como o agente de prevenção de ferrugem nitrogenado, sulfuroso, fenólico, pode ser empregado pelo menos um selecionado do grupo consistindo em hidroquinona, etileno ureia, quinolol, tioureias, benzotriazol e semelhantes e um sal do mesmo. O emprego do agente de prevenção de ferrugem nitrogenado, sulfuroso, fenólico no líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção conduz à formação uniforme da película de óxido de metal, tal como, óxido de zircônio, óxido de estanho e semelhantes na superfície do objeto pelo tratamento de conversão química, pelo que, o desempenho do revestimento e resistência à corrosão podem ser melhorados. Embora o mecanismo não esteja claro, o que se segue é concebido.

[0060] Isto é, uma vez que existem produtos de segregação de sílica e semelhantes sobre a superfície da placa de aço para render uma composição de superfície não-uniforme, podem estar presentes uma porção possuindo a película de revestimento de conversão química e uma porção sem formação da película de revestimento de conversão devido ao comportamento de gravação diferente, pelo que, possuindo óxido de ferro. O agente de prevenção de ferrugem nitrogenado, sulfuroso, fenólico aperfeiçoa as propriedades de prevenção de corrosão primárias através da absorção em relação à porção sem formação da película de revestimento de conversão no tratamento de conversão química para cobrir a interface do metal. Especula-se que o desempenho do revestimento, resistência à corrosão do objeto seguindo-se o tratamento de conversão química possa ser consequentemente aperfeiçoado.

[0061] Além disto, quando o cobre é excessivamente depositado sobre a película de revestimento de conversão, este cobre pode servir como um ponto de base de cátodo para formar uma película de revestimento de conversão. Contudo, deixando-se que o agente de prevenção de ferrugem seja absorvido na porção onde uma quantidade excessiva do cobre é depositada, espera-se que o aperfeiçoamento da resistência à corrosão possa agir obtendo a propriedade de revestimento de eletrodeposição uniforme sobre o objeto, seguindo-se o tratamento de conversão química.

[0062] O teor do agente de prevenção de ferrugem nitrogenado, sulfuroso e/ou fenólico está preferivelmente na faixa de 0,1 a 10.000 ppm, e mais preferivelmente na faixa de 1 a 1.000 ppm. Quando o teor for inferior a 0,1 ppm, o efeito não será significativamente exibido, embora a deposição de zircônio possa ser inibida quando o teor exceder 10.000 ppm.

[0063] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode conter, adicionalmente, íons de alumínio e/ou íons de índio. Uma vez que estes cátions possuem funções semelhantes a dos íons de estanho, eles podem ser empregados em combinação quando o uso dos íons de estanho sozinhos não puder exibir o efeito. Destes o alumínio é o mais preferido. O teor de íons de alumínio e/ou de íons de índio está preferivelmente na faixa de 10 a 1.000 ppm, mais preferivelmente na faixa de 50 a 500 ppm e ainda mais preferivelmente na faixa de 100 a 300 ppm. A quantidade de íons de alumínio e íons de índio pode ser uma concentração responsável, por exemplo, por 2 a 1.000% da concentração de íon de zircônio. Exemplos de líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção incluem, por exemplo, os líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica que contêm íons zircônio, íons de estanho e íons de alumínio. Estes podem conter, adicionalmente, flúor conforme descrito mais adiante e podem

também conter o composto de poliamina descrito adiante.

[0064] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode conter vários cátions além dos componentes já mencionados. Exemplos de cátion incluem magnésio, zinco, cálcio, gálio, ferro, manganês, níquel, cobalto, prata e semelhantes. Além disto, existem cátions e ânions que são derivados de uma base ou um ácido adicionado para ajuste do pH ou estão incluídos como o contra-íon dos componentes mencionados anteriormente.

[0065] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode ser produzido por colocação de cada um dos seus componentes e/ou composto contendo os mesmos em água, seguido por mistura.

[0066] Exemplos do composto para fornecimento dos íons zircônio incluem ácido fluorzircônico, sais de ácido fluorzircônico, tais como, fluorzirconato de potássio e fluorzirconato de amônio, fluoreto de zircônio, óxido de zircônio, coloide de óxido de zircônio, nitrato de zirconila, carbonato de zircônio e semelhantes.

[0067] Exemplos do composto que fornece os íons de estanho incluem sulfato de estanho, acetato de estanho, fluoreto de estanho, cloreto de estanho, nitrato de estanho e semelhantes. Por outro lado, como o composto que fornece os íons de flúor, por exemplo, podem ser citados os íons de flúor, por exemplo, fluoretos, tais como, ácido fluorídrico, fluoreto de amônio, ácido fluorbórico, fluoreto de hidrogênio amônio, fluoreto de sódio, fluoreto de hidrogênio sódio e semelhantes. Adicionalmente, um fluoreto complexo pode também ser usado como a fonte, e seus exemplos incluem sais de ácido hexafluorssilícico, especialmente, ácido hidrofluorssilílico, hidrofluorssilicato de zinco, hidrofluorssilicato de manganês, hidrofluorssilicato de magnésio, hidrofluorssilicato de níquel, hidrofluorssilicato de ferro, hidrofluorssilicato de cálcio e semelhantes.

Adicionalmente, um composto que fornece íons zircônio e é um fluoreto complexo é também aceitável. Além disto, acetato de cobre, nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloreto de cobre e semelhantes como o composto que fornece íons de cobre; nitrato de alumínio, fluoreto de alumínio e semelhantes como o composto que fornece íons alumínio; e nitrato de índio, cloreto de íon e semelhantes como o composto que fornece íons de índio podem ser exemplificados, respectivamente.

[0068] Após mistura destes componentes, o líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode ser regulado para possuir um valor de pH predeterminado empregando um composto ácido, tal como, ácido nítrico ou ácido sulfúrico e um composto básico, tal como, hidróxido de sódio, hidróxido de potássio ou amônia.

[0069] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção pode conter um agente oxidante. O agente oxidante é específico e preferivelmente pelo menos um selecionado do grupo consistindo em ácido nítrico, ácido nitroso, peróxido de hidrogênio, ácido brômico e seus sais. O agente oxidante permite que uma película de óxido de metal seja formada uniformemente na superfície de um objeto, pelo que, a capacidade de revestimento e resistência à corrosão do objeto podem ser aperfeiçoadas.

[0070] Embora o mecanismo não esteja claro, especula-se que o emprego do agente oxidante na quantidade especificada permite que a ação de gravação no tratamento de conversão química seja executada de forma uniforme sobre um objeto, tal como uma placa de aço, pelo que, óxido de zircônio e/ou óxido de estanho é depositado na parte gravada para formar uma película de óxido de metal totalmente uniforme. Também se especula que o agente de oxidação na quantidade especificada torne o estanho pronto para ser depositado como um metal de estanho na interface do metal e assim óxido de

zircônio é depositado nas porções de deposição do metal de estanho, pelo que, a dissimulação da superfície do objeto como um todo é aperfeiçoada.

[0071] De modo a afetar tal ação, o teor de cada agente oxidante é como se segue. Consequentemente, o teor de ácido nítrico está preferivelmente na faixa de 100 a 100.000 ppm, mais preferivelmente na faixa de 1.000 a 20.000 ppm e ainda mais preferivelmente na faixa de 2.000 a 10.000 ppm. O teor de ácido nitroso e ácido brômico está preferivelmente na faixa de 5 a 5.000 ppm e mais preferivelmente na faixa de 20 a 200 ppm. O teor de ácido nitroso e ácido brômico está preferivelmente na faixa de 5 a 5.000 ppm e mais preferivelmente na faixa de 20 a 200 ppm. O teor de peróxido de hidrogênio está preferivelmente na faixa de 1 a 1.000 ppm, e mais preferivelmente na faixa de 5 a 100 ppm. Quando o teor de cada um for inferior ao limite mais baixo, o efeito mencionado anteriormente não é significativamente exibido, embora a deposição de zircônio possa ser exibida quando o teor exceder o limite mais alto.

[0072] O método de tratamento da superfície metálica da presente invenção inclui uma etapa de sujeição de um material de base metálica a um tratamento de superfície empregando o líquido para tratamento de superfície metálica descrito acima.

[0073] O material de base metálica não está especificamente limitado à medida que o mesmo pode ser o cátion eletrodepositado e, por exemplo, um material de base metálica com base em ferro, material de base metálica com base em alumínio, material de base metálica com base em zinco e semelhantes podem ser exemplificados.

[0074] Exemplos de material de base metálica com base em ferro incluem placas de aço laminada a frio, placas de aço laminadas a quente, placas de aço doce, placas de aço de alta tensão e semelhantes. Além disto, exemplos de material de base metálica com base de alumínio incluem ligas de alumínio série 5.000, ligas de alumínio série 6.000 e placas de aço revestidas

com alumínio tratadas por eletrogalvanização à base de alumínio, imersão a quente ou galvanização por deposição de vapor. Adicionalmente, exemplos de material de base metálica à base de zinco ou placas de aço revestidas com liga à base de zinco tratadas por eletrogalvanização à base de zinco, imersão a quente ou galvanização por deposição de vapor, tal como, placa de aço revestida com zinco, placa de aço revestida com zinco-níquel, placa de aço revestida com zinco-titânio, placa de aço revestida com zinco-magnésio, placa de aço revestida com zinco-manganês e semelhantes. Existem várias classificações de placa de aço de alta tensão dependendo da resistência e método de fabricação e seus exemplos incluem JSC400J, JSC440P, JSC440W, JSC590R, JSC590T, JSC590Y, JSC780T, JSC780Y, JSC980Y, JSC1180Y e semelhantes.

[0075] Materiais de base metálica incluindo uma combinação de múltiplos tipos de metais, tais como, metais à base de ferro, de alumínio, de zinco e semelhantes (incluindo a área de junta e área de contato dos diferentes tipos de metais) podem ser aplicados simultaneamente como o material de base metálica.

[0076] A etapa de tratamento de superfície pode ser realizada por colocação do líquido para tratamento de superfície metálica em contato com o material de base metálica. Exemplos específicos do método incluem um método de imersão, um método de aspersão, um método de revestimento por laminação, um método de derramamento e semelhantes.

[0077] A temperatura de tratamento na etapa de tratamento da superfície preferivelmente se encontra na faixa de 20 a 70°C. Quando a temperatura for inferior a 20°C, será possível causar a falha na formação de uma película de revestimento suficiente, embora um efeito correspondente não possa ser esperado em uma temperatura acima de 70°C. O limite mais baixo e o limite mais alto são mais preferivelmente de 30°C e 50°C, respectivamente.

[0078] O período de tempo de tratamento na etapa de tratamento de superfície é preferivelmente de 2 a 1.100 segundos. Quando o período de tempo for inferior a 2 segundos, uma quantidade de película de revestimento suficiente não poderá ser obtida, embora um efeito correspondente não possa ser esperado, mesmo se for mais longo que 1.100 segundos. O limite mais baixo e o limite mais alto são ainda mais preferivelmente de 30 segundos e 120 segundos, respectivamente. Consequentemente, uma película de revestimento é formada no material de base metálica.

[0079] O material de base metálica tratado na superfície da presente invenção é obtido pelo método de tratamento de superfície descrito acima. Na superfície do material de base metálica é formada uma película de revestimento que contém zircônio e estanho. A razão de elemento de zircônio/estanho na película de revestimento está preferivelmente na faixa de 1/10 a 10/1 em uma base de peso. Quando a razão estiver fora desta faixa, o desempenho pretendido pode não ser obtido.

[0080] O teor de zircônio na película de revestimento preferivelmente não é inferior a 10 mg/m² no caso de materiais de base metálica à base de ferro. Quando o teor for inferior a 10 mg/m², propriedades anticorrosão suficientes podem não ser obtidas. O teor preferivelmente não é inferior a 20 mg/m² e, ainda preferivelmente não é inferior a 30 mg/m². Embora o limite mais alto não seja especificamente definido, uma quantidade muito alta da película de revestimento pode conduzir a uma probabilidade aumentada de geração de rachaduras da película de revestimento de prevenção de ferrugem e pode tornar difícil a obtenção de uma película de revestimento uniforme. Com relação a isto, o teor de zircônio na película de revestimento preferivelmente não é superior a 1 g/m², e mais preferivelmente não é superior a 800 mg/m².

[0081] Quando a película de revestimento for formada empregando o líquido para tratamento de superfície metálica que contém íons de cobre, o

teor de cobre na película de revestimento preferivelmente não será inferior a 0,5 mg/m² de modo a obter o efeito pretendido.

[0082] O método de revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção inclui uma etapa de sujeição de um material de base metálica a um tratamento de superfície empregando o líquido para tratamento de superfície metálica descrito acima e uma etapa de sujeição de material de base metálica tratado na superfície ao revestimento de eletrodeposição catiônica.

[0083] A etapa de tratamento de superfície no revestimento de eletrodeposição catiônica mencionado anteriormente é a mesma que a etapa de tratamento de superfície no método de tratamento de superfície descrito acima. O material de base metálica tratado na superfície obtido na etapa de tratamento de superfície pode ser submetido à etapa de revestimento de eletrodeposição catiônica diretamente ou após a lavagem.

[0084] Na etapa de revestimento de eletrodeposição catiônica, o material de base metálica tratado na superfície é submetido ao revestimento de eletrodeposição catiônica. No revestimento de eletrodeposição catiônica, o material de base metálica tratado na superfície é imerso na solução de revestimento de eletrodeposição catiônica e uma tensão de 50 a 450 V é aplicada empregando o mesmo como um cátodo por um determinado período de tempo. Embora o período de tempo de aplicação da tensão possa variar dependendo das condições da eletrodeposição, ele é geralmente de 2 a 4 minutos.

[0085] Como a solução de revestimento de eletrodeposição catiônica, pode ser usada uma bem conhecida. Especificamente, tais soluções de revestimento geral são preparadas por combinação de: um ligante cationizado através da adição de amina ou sulfeto a um grupo epóxi transportado por uma resina epóxi ou uma resina acrílica, seguido por adição ao mesmo de um ácido neutralizante, tal como, ácido acético; isocianato de bloco como um

agente de cura; e uma pasta de dispersão de pigmento incluindo um pigmento de prevenção de ferrugem disperso em uma resina.

[0086] Após o término da etapa de revestimento de eletrodeposição catiônica, uma película revestida enrijecida pode ser obtida por cozimento a uma temperatura predeterminada diretamente ou após lavagem com água. Embora as condições de cozimento possam variar dependendo do tipo de solução de revestimento de eletrodeposição catiônica empregada, geralmente o cozimento pode ser conduzido na faixa de 120 a 260°C e preferivelmente na faixa de 140 a 220°C. O período de tempo do cozimento pode ser de 10 a 30 minutos. O material de base metálica resultante revestido pela eletrodeposição catiônica também constitui um aspecto da presente invenção.

EXEMPLOS

Exemplo de Produção 1: Produção do Condensado de Hidrólise de Aminossilano, Parte 1

[0087] Cinto partes em peso de KBE603 (3-aminopropil-trietoxissilano, concentração efetiva: 100%, fabricado pela Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) foram adicionadas gota-a-gota, como o aminossilano, empregando um funil de adição a um solvente misturado (temperatura do solvente: 25°C) contendo 47,5 partes em peso de água deionizada e 47,5 partes em peso de álcool isopropílico por 60 minutos em um estado homogêneo, seguido por permanência da reação em atmosfera de nitrogênio a 25°C por 24 horas. Então, a solução de reação foi submetida a uma pressão reduzida para permitir evaporação do álcool isopropílico e água deionizada foi acrescentada à mesma, pelo que, foi obtido um condensado de hidrólise de aminossilano incluindo 5% do ingrediente ativo.

Exemplo de Produção 2: Produção do Condensado de Hidrólise de Aminossilano, Parte 2

[0088] Em um modo semelhante ao Exemplo de Produção 1, exceto que as quantidades foram alteradas para 20 partes em peso de KBE603, 40

partes em peso de água deionizada, e 40 partes em peso de álcool isopropílico, um condensado de hidrólise de aminosilano incluindo 20% de do ingrediente ativo foi obtido.

Exemplo 1

[0089] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido por: mistura de uma solução ácida aquosa a 40% de zircônio como uma fonte de íon de zircônio, sulfato de estanho como uma fonte de íon de estanho, e ácido fluorídrico; diluição da mistura de modo a fornecer uma concentração de íon de zircônio de 500 ppm, e uma concentração de íon de estanho de 30 ppm; e ajuste do pH para 3,5 empregando ácido nítrico e hidróxido de sódio. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor, após ajuste do pH deste líquido de tratamento para 3,0 revelou um valor de 5 ppm.

Exemplo 2

[0090] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido de modo semelhante ao Exemplo 1 exceto que: o condensado de hidrólise de aminosilano obtido no Exemplo de Produção 1 foi acrescentado adicionalmente para ser de 200 ppm; sulfato de estanho foi trocado por acetato de estanho de modo a fornecer uma concentração de íon de estanho de 10 ppm; e o pH foi ajustado para 2,75. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor, após ajuste do pH deste líquido de tratamento para 3,0 revelou um valor de 5 ppm.

Exemplo 3

[0091] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido de modo semelhante ao Exemplo 1 exceto que: polialilamina "PAA-H-10C" (marca registrada, fabricada pela Nitto Boseki Co., Ltd.) foi acrescentada adicionalmente para

ser de 25 ppm; a concentração de íon de zircônio foi alterada para 250 ppm; e o pH foi ajustado para 3,0. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor neste líquido de tratamento revelou um valor de 5 ppm.

Exemplo 4

[0092] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido de modo semelhante ao Exemplo 1, exceto que: nitrato de cobre foi também acrescentado de modo a fornecer uma concentração de íon de cobre de 10 ppm; a concentração de íon de estanho foi alterada para 10 ppm; e o pH foi ajustado para 3,0. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor neste líquido de tratamento revelou um valor de 5 ppm.

Exemplo 5

[0093] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido de modo semelhante ao Exemplo 4, exceto que: o condensado de hidrólise de aminossilano obtido no Exemplo de Produção 2 foi acrescentado adicionalmente para ser de 200 ppm; e a concentração de íon de estanho foi alterada para 30 ppm. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor neste líquido de tratamento revelou um valor de 5 ppm.

Exemplo 6

[0094] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido de modo semelhante ao Exemplo 2, exceto que: nitrato de alumínio foi também acrescentado de modo a fornecer uma concentração de íon de alumínio de 200 ppm; e sulfato de estanho foi trocado por acetato de estanho de modo a fornecer uma concentração de íon de estanho de 30 ppm. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor, após ajuste do pH deste líquido de tratamento para 3,0 revelou um valor de 5 ppm.

Exemplos 7 e 8

[0095] Líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foram obtidos de modo semelhante ao Exemplo 6, exceto que o pH foi ajustado para 3,5 e 4,0. A concentração de íon de flúor livre medida empregando um medidor de íon de flúor, após ajuste do pH deste líquido de tratamento para 3,0 é mostrada na Tabela 1.

Exemplos 9 a 16

[0096] Líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foram obtidos de modo semelhante ao Exemplo 7, exceto que a quantidade adicionada de solução ácida aquosa de zircônio a 40%, sulfato de estanho, e nitrato de alumínio foi alterada de modo a fornecer uma concentração de íon de zircônio, uma concentração de íon de estanho, e uma concentração de íon de alumínio conforme mostrado na Tabela 1. A concentração de íon de flúor livre medida empregando um medidor de íon de flúor, após ajuste do pH deste líquido de tratamento para 3,0 é mostrada na Tabela 1.

Exemplo 17

[0097] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido de modo semelhante ao Exemplo 2, exceto que: nitrato de índio foi também acrescentado de modo a fornecer uma concentração de íon índio de 200 ppm; sulfato de estanho foi trocado por fluoreto de estanho de modo a fornecer uma concentração de íon de estanho de 30 ppm; e o pH foi ajustado para 3,5. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor, após ajuste do pH deste líquido de tratamento para 3,0 revelou um valor de 5 ppm.

Exemplo 18

[0098] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido de modo semelhante ao

Exemplo 2, exceto que: ácido de dietilenotriamina penta acético (DTPA) foi também acrescentado como um agente quelante para fornecer uma concentração de 100 ppm; acetato de estanho foi trocado por sulfato de estanho, desta forma alterando a concentração de íon de estanho para 30 ppm; e adicionalmente, a concentração de íon de zircônio foi alterada para 1.000 ppm. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor, após ajuste do pH deste líquido de tratamento para 3,0 revelou um valor de 10 ppm.

Exemplo 19

[0099] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido de modo semelhante ao Exemplo 2, exceto que: nitrato de sódio foi também acrescentado de modo a fornecer uma concentração de íon de sódio de 5.000 ppm; e a concentração de íon de estanho foi alterada para 30 ppm. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor, após ajuste do pH deste líquido de tratamento para 3,0 revelou um valor de 5 ppm.

Exemplo 20

[00100] Um líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foi obtido de modo semelhante ao Exemplo 5, exceto que: glicina como agente quelante e nitrato de cobre foram adicionados de modo a fornecer uma concentração de 50 ppm e concentração de íon de cobre de 10 ppm, respectivamente; e a concentração de poliamina foi alterada para 100 ppm. A medição da concentração de íon de flúor livre empregando um medidor de íon de flúor neste líquido de tratamento revelou um valor de 5 ppm.

Exemplos 21 a 31

[00101] Líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foram obtidos, respectivamente, de modo semelhante ao Exemplo 1, exceto que: poliamina conforme descrita na

Tabela 1 foi adicionada em uma quantidade especificada; e a concentração do outro componente foi alterada conforme mostrado na Tabela 1. As concentrações de íon de flúor livre medidas empregando um medidor de íon de flúor nestes líquidos de tratamento sob uma condição de pH 3,0 são mostradas em conjunto na Tabela 1.

Exemplos 32 a 50

[00102] Líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foram obtidos, respectivamente, de modo semelhante ao Exemplo 1, exceto que: o ácido sulfônico descrito na Tabela 2 foi adicionado em uma quantidade especificada; e a poliamina e o outro componente foram trocados conforme mostrado na Tabela 2. As concentrações de íon de flúor livre medidas empregando um medidor de íon de flúor nestes líquidos de tratamento sob uma condição de pH 3,0 são mostradas em conjunto na Tabela 2. Na Tabela 2, o condensado de ácido naftaleno sulfônico-aldeído fórmico empregado era DEMOL NL fabricado pela Kao Corporation; alquilnaftaleno sulfonato de sódio era PELEX NBL fabricado pela Kao Corporation; e poliestireno sulfonato de sódio era P-NASS-1 fabricado pela Tosoh Corporation.

Exemplos 51

[00103] Líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foram obtidos, respectivamente, de modo semelhante ao Exemplo 1, exceto que: ácido ascórbico conforme descrito na Tabela 3 foi adicionado em uma quantidade especificada; e a poliamina e o outro componente foram trocados conforme mostrado na Tabela 3. As concentrações de íon de flúor livre medidas empregando um medidor de íon de flúor nestes líquidos de tratamento sob uma condição de pH 3,0 são mostradas em conjunto na Tabela 3.

Exemplos 52 a 59

[00104] Líquidos para tratamento de superfície metálica para

revestimento de eletrodeposição catiônica foram obtidos, respectivamente, de modo semelhante ao Exemplo 1, exceto que: o agente oxidante descrito na Tabela 3 foi adicionado em uma quantidade especificada; e a poliamina e o outro componente foram trocados conforme mostrado na Tabela 3. As concentrações de íon de flúor livre medidas empregando um medidor de íon de flúor nestes líquidos de tratamento sob uma condição de pH 3,0 são mostradas em conjunto na Tabela 3.

Exemplos 60 a 74

[00105] Líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foram obtidos, respectivamente, de modo semelhante ao Exemplo 1, exceto que: o agente de prevenção de ferrugem com base em nitrogênio, o agente de prevenção de ferrugem com base em enxofre, ou o agente de prevenção de ferrugem com base em fenol descrito na Tabela 3 foi adicionado em uma quantidade especificada; e a poliamina e o outro componente foram trocados conforme mostrado na Tabela 3. As concentrações de íon de flúor livre medidas empregando um medidor de íon de flúor nestes líquidos de tratamento sob uma condição de pH 3,0 são mostradas em conjunto na Tabela 3.

Exemplos 75 a 77

[00106] Líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foram obtidos, respectivamente, de modo semelhante ao Exemplo 1, exceto que: ao invés da placa de aço laminada a frio (SPC) uma placa de aço de alta tensão foi empregada como a placa de base que é o objeto; e a poliamina e o outro componente descrito na Tabela 3 foram trocados conforme mostrado na Tabela 3. As concentrações de íon de flúor livre medidas empregando um medidor de íon de flúor nestes líquidos de tratamento sob uma condição de pH 3,0 são mostradas em conjunto na Tabela 3.

Exemplos 78 a 106

[00107] Com relação a Exemplos 2, 3 e 5 a 31, líquidos para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica foram obtidos de modo semelhante a cada Exemplo, exceto que poliamina não foi adicionada. As concentrações de íon de flúor livre medidas empregando um medidor de íon de flúor, após ajuste do pH dos líquidos para tratamento para 3,0 são mostradas na Tabela 4.

Exemplos Comparativos 1 a 6: Preparação de Líquido Comparativo para Tratamento de Superfície Metálica

[00108] De acordo com a descrição na Tabela 1 e Tabela 3, líquidos comparativos para tratamento de superfície metálica foram obtidos, respectivamente, com base nos Exemplos mencionados anteriormente. Assim os líquidos para tratamento de superfície metálica resultantes são resumidos na Tabela 1 e Tabela 3.

Tabela 1

	Concentração de Zr (ppm)	Composto de fornecimento de estanho	Concentração de Sn (ppm)	Razão de Sn/Zn	pH	Componente adicionado (concentração entre parêntesis)	Concentração de íon flúor livre
Exemplo 1	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Composto de poliamida ausente	5
Exemplo 2	500	Sulfato de estanho	10	0,02	2,75	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 3	250	Sulfato de estanho	30	0,12	3	poli alilamina(25)	5
Exemplo 4	500	Sulfato de estanho	10	0,02	3	ausente	5
Exemplo 5	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3	Exemplo de produção 2(200)	5
Exemplo 6	500	acetato de estanho	30	0,06	2,75	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 7	500	acetato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 8	500	acetato de estanho	30	0,06	4	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 9	1000	acetato de estanho	30	0,03	3,5	Exemplo de produção 1(200)	7
Exemplo 10	500	acetato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 11	500	acetato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 12	500	acetato de estanho	10	0,02	3,5	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 13	500	acetato de estanho	200	0,4	3,5	Exemplo de produção 1(200)	5

Tabela 1 - continuação

Exemplo 14	200	acetato de estanho	10	0,05	3,5	Exemplo de produção 1(200)	7
Exemplo 15	200	acetato de estanho	30	0,15	3,5	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 16	200	acetato de estanho	70	0,35	3,5	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 17	500	fluoreto de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 18	1000	Sulfato de estanho	30	0,03	2,75	Exemplo de produção 1(200)	10
Exemplo 19	500	Sulfato de estanho	30	0,06	2,75	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo 20	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3	Exemplo de produção 2(100)	5
Exemplo 21	20	Sulfato de estanho	5	0,25	3	Exemplo de produção 1(10)	2
Exemplo 22	500	Sulfato de estanho	20	0,04	2	Exemplo de produção 1(200)	1
Exemplo 23	500	Sulfato de estanho	30	0,06	5,5	Exemplo de produção 1(200)	20
Exemplo 24	5000	Sulfato de estanho	25	0,005	3	Exemplo de produção 1(2000)	10
Exemplo 25	50	Sulfato de estanho	10	0,2	3	Exemplo de produção 2(50)	3
Exemplo 26	50	Sulfato de estanho	50	1	3	Exemplo de produção 2(25)	1
Exemplo 27	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3	Exemplo de produção 1(50)	0
Exemplo 28	500	Sulfato de estanho	30	0,06	2,75	Exemplo de produção 2(50)	0,1
Exemplo 29	500	Sulfato de estanho	30	0,06	2,75	Exemplo de produção 2(50)	0,6
Exemplo 30	500	Sulfato de estanho	30	0,06	4	Exemplo de produção 1(200)	20
Exemplo 31	500	Sulfato de estanho	30	0,06	4,5	Exemplo de produção 1(200)	50
Exemplo comparativo 1	500	ausente	0	0	3,5	Exemplo de produção 1(200)	7
Exemplo comparativo 2	500				3	Exemplo de produção 1(200)	5

Exemplo comparativo 3	50	ausente	0	0	3,5	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo comparativo 4	500	Sulfato de estanho	250	0,5	1	Exemplo de produção 1(200)	5
Exemplo comparativo 5	500	Sulfato de estanho	250	0,5	'	Exemplo de produção 1(200)	5

Tabela 2

	Concentração de Zn (ppm)	Composto fornecimento de estanho	Concentração de íon (ppm)	Razão Sn/Zn	pH	Componente adicionado (concentração entre parêntesis) (ppm)			Concentração de íon flúor livre
						Composto de poliamidas	Outros metais	Outros	
Exemplo 32	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)		taurino(100)	5
Exemplo 33	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)		Ácido metanossulfônico (100)	5
Exemplo 34	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)		ácido isetônico(100)	5
Exemplo 35	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)		Ácido naftalenodissulfonato de sódio (100)	5
Exemplo 36	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)		Amino naftalenodissulfonato de sódio (100)	5
Exemplo 37	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)		Ácido sulfosalicílico (100)	5
Exemplo 38	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)		Condensado de naftalenossulfônico-aldeído fórmico (100)	5
Exemplo 39	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)		Alquilnaftaleno sulfonato de sódio	5
Exemplo 40	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	Nitrato de cobre	taurino(100)	5
Exemplo 41	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Nitrato de cobre (10)	taurino (100)	5
Exemplo 42	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		nitrato de alumínio (200)	Ácido metanossulfônico (100)	5
Exemplo 43	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Nitrato de cobre(10)	ácido isetônico(100)	5
Exemplo 44	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Nitrato de alumínio (200)	Ácido naftalenodissulfonato de sódio (100)	5

Tabela 2 - continuação

Exemplo 45	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Nitrato de cobre (10)	Amino naftalenodissulfonato de sódio (100)	5
Exemplo 46	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		nitrato de alumínio (200)	Ácido sulfosalicílico (100)	5

Exemplo 47	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Nitrato de cobre (10)	Condensado de naftalenossulfônico-aldeído fórmico (100)	5
Exemplo 48	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Nitrato de alumínio (200)	Alquihafaleno sulfonato de sódio	5
Exemplo 49	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Nitrato de cobre(10)	Estirenosulfonato de sódio (100)	5
Exemplo 50	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		nitrato de alumínio (200)	Poliestirenosulfonato de sódio(100)	5

Tabela 3

	Concentração de Zn (ppm)	Composto de fornecimento de íon estanho	Concentração de (ppm)	Razão de Sn/Zn	pH	Componente adicionado (concentração entre parêntesis) (ppm)			Concentração de íon flúor livre
						Composto de poliamidas	Outros metais	Outros	
Exemplo 51	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	-	Ascorbato de sódio (50)	5
Exemplo 52	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	-	Como nitrato de sódio (10000)	5
Exemplo 53	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	-	Peróxido de hidrogênio (10)	5
Exemplo 54	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	-	Nitrato de sódio (50)	5
Exemplo 55	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	-	Brometo de sódio (10Q)	5
Exemplo 56	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	-	Nitrato de bronze (10)	Como nitrato de sódio (10000)	5
Exemplo 57	500	sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	-	Nitrato de alumínio (200)	Peróxido de hidrogênio (10)	5
Exemplo 58	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	-	Nitrato de bronze(10)	Nitrato de sódio(50)	5
Exemplo 59	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	-	Nitrato de alumínio(200)	Brometo de sódio (100)	5
Exemplo 60	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	de	hidroquinona(00)	5
Exemplo 61	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	de	Etileno ureia(100)	5
Exemplo 62	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	de	Quinolinol(100)	5

Exemplo 63	500	Sulfato de estanho	de 30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	Tioreia(100)	5
------------	-----	--------------------	-------	------	-----	----------------------------	--------------	---

Tabela 3 - continuação

Exemplo 64	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	Benzotriazol(100)	5
Exemplo 65	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	Mercaptobenzotriazol (100)	5
Exemplo 66	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	KBM803(100)	5
Exemplo 67	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	Benzotriazol(100)	5
Exemplo 68	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Hidroquinona(100)	5
Exemplo 69	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Etileno ureia(100)	5
Exemplo 70	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Quinolol(100)	5
Exemplo 71	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Tioreia(100)	5
Exemplo 72	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Benzotriazol(100)	5
Exemplo 73	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Nitrato de cobre (10)	5
Exemplo 74	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5		Nitrato de cobre(10)	5
Exemplo 75	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	Como nitrato de sódio (10000)	5
Exemplo 76	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	taurino(100)	5
Exemplo 77	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3,5	Exemplo de produção 1(200)	benzotriazol(100)	5
Exemplo comparativo 6	500				3,5	Exemplo de produção 1(200)		5

Tabela 4

	Concentração de Zn (ppm)	Composto de fornecimento de íon estanho	Concentração (ppm)	Razão Sn/Zn	de pH	Componente adicionado (concentração entre parêntesis)	Concentração de íon flúor livre
Exemplo 78	500	Sulfato de estanho	10	0,02	2,75	Outros	5
Exemplo 79	250	Sulfato de estanho	30	0,12	3		5
Exemplo 80	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3	Nitrato de cobre(10)	5
Exemplo 81	500	Sulfato de estanho	30	0,06	2,75	Nitrato de alumínio(200)	5
Exemplo 82	500	Acetato de estanho	30	0,06	3,5	Nitrato de alumínio(200)	5
Exemplo 83	500	Acetato de estanho	30	0,06	4	Nitrato de alumínio(200)	5
Exemplo 84	1000	Acetato de estanho	30	0,03	3,5	Nitrato de alumínio(200)	7
Exemplo 85	500	Acetato de estanho	30	0,06	3,5	Nitrato de alumínio(500)	5
Exemplo 86	500	Acetato de estanho	30	0,06	3,5	Nitrato de alumínio(1000)	5
Exemplo 87	500	Acetato de estanho	10	0,02	3,5	Nitrato de alumínio(500)	5
Exemplo 88	500	Acetato de estanho	200	0,4	3,5	Nitrato de alumínio(500)	5

Exemplo 89	200	Acetato de estanho	10	0,05	3,5	-	Nitrato de alumínio(200)	7
Exemplo 90	200	Acetato de estanho	30	0,15	3,5	-	Nitrato de alumínio(200)	5
Exemplo 91	200	Acetato de estanho	70	0,35	3,5	-	Nitrato de alumínio(200)	5
Exemplo 92	500	Fluoreto de estanho	30	0,06	3,5	-	Nitrato de índio(50)	5
Exemplo 93	1000	Sulfato de estanho	30	0,03	2,75	-	DTPA(100)	10
Exemplo 94	500	Sulfato de estanho	30	0,06	2,75	-	Nitrato de sódio(5000)	5
Exemplo 95	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3	-	Nitrato de cobre (101, glicina (50)	5

Tabela 4 - continuação

Exemplo 96	20	Sulfato de estanho	5	0,25	3	-		2
Exemplo 97	500	Sulfato de estanho	20	0,04	2	-		1
Exemplo 98	500	Sulfato de estanho	30	0,06	5,5	-		20
Exemplo 99	5000	Sulfato de estanho	25	0,005	3	-		10
Exemplo 100	50	Sulfato de estanho	10	0,2	3	-		3
Exemplo 101	50	Sulfato de estanho	50	1	3	-		1
Exemplo 102	500	Sulfato de estanho	30	0,06	3	-		0
Exemplo 103	500	Sulfato de estanho	30	0,06	2,75	-		0,1
Exemplo 104	500	Sulfato de estanho	30	0,06	2,75	-		0,6
Exemplo 105	500	Sulfato de estanho	30	0,06	4	-		20
Exemplo 106	500	Sulfato de estanho	30	0,06	4,5	-		50

Tratamento da Superfície

[00109] Como materiais de base metálica foram providas, uma placa de aço laminada a frio disponível comercialmente (SPC, fabricada pela Nippon Testpanel Co., Ltd., 70 mm x 150 mm x 0,8 mm) para os Exemplos 1 a 74, Exemplos 78 a 106, e Exemplos Comparativos 1 a 5 e uma placa de aço de alta tensão (70 mm x 150 mm x 1, 0 mm) para os Exemplos 75 a 77, e Exemplo Comparativo 6. Estas placas foram submetidas ao tratamento de retirada de graxa empregando "SURFCLEANER EC92" (marca registrada, fabricado pela Nippon Paint Co., Ltd.) como um agente de tratamento alcalino para retirada de graxa a 40°C por 2 minutos. Esta placa foi imersa e lavada em um banho de lavagem de água e então lavada por aspersão de água de torneira por aproximadamente 30 segundos.

[00110] O material de base metálica após o tratamento para retirada da graxa foi submetido a um tratamento de superfície por imersão do mesmo no líquido para tratamento de superfície metálica preparado nos Exemplos e Exemplos Comparativos a 40°C por 90 segundos. Contudo, o período de tempo de tratamento foi de 240 segundos e 15 segundos, respectivamente, nos Exemplos 21 e 22. Após término do tratamento de superfície, a placa foi seca a 40°C por 5 minutos e o material de base metálica tratado na superfície foi obtido. A menos que de outra forma declarado, este material de base metálica tratado na superfície foi empregado como uma placa de teste na avaliação seguinte.

Medição do Teor de Elemento na Película de Revestimento

[00111] O teor de cada elemento incluído na película de revestimento foi medido empregando um espectrômetro de fluorescência de raio-x "XRF1700" fabricado pela Shimadzu Corporation.

Prevenção de Ferrugem Primária

[00112] Após imersão da placa de teste em água pura a 25°C por 5 horas, o estado de geração de ferrugem foi observado visualmente.

A: nenhuma geração de ferrugem observada

B: leve formação de ferrugem observada

C: formação de ferrugem claramente observada

Observação da Lama

[00113] Empregando 10 L dos líquidos para tratamento de superfície dos Exemplos e Exemplos Comparativos, 200 painéis de teste foram submetidos ao tratamento de superfície e avaliação foi realizada de acordo com o padrão que se segue através de observação visual se o líquido para tratamento de superfície se tornou turvo devido à geração de lama seguindo-se período de 30 dias a temperatura ambiente.

A: líquido transparente

B: ligeiramente turvo

C: turvo

D: precipitado (lama) gerado

Avaliação do Poder de Arremesso

[00114] O poder de arremesso foi avaliado de acordo com um "método de caixa de quatro placas" descrito no Pedido de Patente Japonês não-examiinado, primeira publicação número 2000-038525. Mais especificamente, conforme mostrado na figura 1, as placas de teste 1 a 4 foram dispostas em pé em paralelo com intervalos de 20 mm para produzir uma caixa 10 vedada com um isolador, tal como, uma fita de tecido adesiva na parte de baixo de ambas as faces laterais e face inferior. Orifícios passantes 5 possuindo um diâmetro de 8 mm foram providos na parte inferior dos materiais metálicos 1, 2 e 3, exceto para o material metálico 4.

[00115] Esta caixa 10 foi imersa em um recipiente para revestimento de eletrodeposição 20, cheio com uma solução para revestimento de eletrodeposição catiônica "POWERNICS 110" (marca registrada, fabricada pela Nippon Paint Co., Ltd.). Neste caso, a solução para revestimento de eletrodeposição catiônica entrou dentro da caixa 10 apenas pelos orifícios

passantes 5.

[00116] Cada uma das placas de teste 1 a 4 foi eletricamente conectada enquanto agitando a solução para revestimento de eletrodeposição catiônica com um agitador magnético e um contraelétrodo 21 foi disposto, tal que, a distância da placa de teste 1 se tornou de 150 mm. Tensão foi aplicada com cada uma das placas de teste 1 a 4 como cátodos, e o contraelétrodo 21 como um anodo para executar o revestimento de eletrodeposição catiônica. O revestimento foi realizado por elevação à tensão pretendida (210 V e 160 V) por 30 segundos a partir do início da aplicação e após isto mantendo a tensão por 150 segundos. A temperatura do banho neste processo foi regulada a 30°C.

[00117] Após lavagem de cada uma das placas de teste 1 a 4 com água após o revestimento, elas foram cozidas a 170°C por 25 minutos, seguido por resfriamento com ar. O poder de arremesso foi então avaliado por medição da espessura da película da película revestida formada no lado A da placa de teste 1 que está mais próxima do contraelétrodo 21, e a espessura da película revestida formada no lado G da placa de teste 4 que está mais longe do contraelétrodo 21 para determinar uma razão da espessura da película (lado G)/espessura da película (lado A). Conforme este valor se torna maior, melhor a avaliação do poder de arremesso pode ser obtida. O nível aceitável era superior a 40%.

Tensão de Revestimento

[00118] Empregando os líquidos para tratamento de superfície dos Exemplos e Exemplos Comparativos, placas de aço laminadas a frio e placas de aço revestidas com zinco foram submetidas a um tratamento de superfície, pelo que placas de teste foram obtidas. Empregando a solução de revestimento de eletrodeposição catiônica "POWERNICS 110" descrita acima nestas placas de teste, foi determinada a tensão necessária para obtenção de uma película de revestimento de eletrodeposição de 20 µm. A diferença na

tensão de revestimento necessária para obtenção da película de revestimento de eletrodeposição de 20 μm foi então determinada entre o caso onde o material de base metálica era uma placa de aço revestida com zinco e o caso da placa de aço laminada a frio. Conforme a diferença se torna menor, a superioridade como uma película de revestimento tratada na superfície é sugerida. Uma diferença não-superior a 40 V é aceitável.

[00119] A tensão necessária para obtenção de uma película revestida de eletrodeposição de 20 μm foi determinada como a seguir. Sob uma condição de eletrodeposição, a tensão foi elevada a uma tensão específica por 30 segundos, e após isto mantendo por 150 segundos. A espessura da película resultante foi medida. Tal procedimento foi conduzido por 150 V, 200 V, e 250 V. Assim, a tensão para fornecer uma espessura de película de 20 μm derivou da fórmula de relação entre a tensão determinada e a espessura da película.

Aparência do Revestimento

[00120] A placa de teste foi submetida ao revestimento de eletrodeposição catiônica e a aparência da película de revestimento de eletrodeposição resultante foi avaliada de acordo com o padrão que se segue. Os resultados são mostrados nas Tabelas 5 a 8.

A: obtida película revestida uniformemente

B: obtida película quase uniformemente revestida

C: obtida película quase não-uniformemente revestida

D: obtida película não-uniformemente revestida

Teste de Adesão Secundária (SDT)

[00121] Após formação de uma película de revestimento de eletrodeposição de 20 μm , as placas de teste sofreram incisões para prover duas linhas de corte paralelas que correram paralelamente, com a profundidade de alcance do material de base metálica e então foram imersas em uma solução aquosa de cloreto de sódio a 5% a 55°C por 240 horas. Após

lavagem com água e secagem ao ar, uma fita adesiva "L-PACK LP-24" (marca registrada, fabricada pela Nichiban Co., Ltd.) foi aderida à porção incluindo os cortes. Então, a fita adesiva foi retirada abruptamente. A largura máxima (um lado) do revestimento aderido à fita adesiva retirada foi medida.

A: 0 mm

B: inferior a 2 mm

C: pelo menos 2 mm a menos de 5 mm

D: não-inferior a 5 mm

Teste de Corrosão em Ciclo (CCT)

[00122] Após formação da película de revestimento de eletrodeposição de 20 µm sobre a placa de teste, a borda e face posterior foram vedadas com uma fita, desta forma provendo cortes transversais que alcançaram o material de base metálica. Uma solução aquosa de cloreto de sódio a 5% incubada a 35°C foi aspergida continuamente por 2 horas sobre esta amostra no aparelho para teste de aspersão de sal mantida a 35°C e com a umidade de 95%. Subsequentemente, a mesma foi seca sob condições de 60°C e com uma umidade de 20 a 30% por 4 horas. Tal sequência de procedimentos repetida três vezes em 24 horas foi definida como um ciclo e 200 ciclos foram realizados. Após isto, a largura da porção intumescida da película revestida (ambos os lados) foi medida.

A: inferior a 6 mm

B: pelo menos 6 mm a menos de a 8 mm

C: pelo menos 8 mm a menos de a 10 mm

D: não-inferior a 10 mm

Teste de Aspersão de Sal (SST)

[00123] Após formação da película de revestimento de eletrodeposição de 20 µm sobre a placa de teste, a borda e face posterior foram vedadas com uma fita, desta forma provendo cortes transversais que alcançaram o material de base metálica. Uma solução aquosa de cloreto de sódio a 5% incubada a

35°C foi aspergida continuamente por 840 horas sobre esta amostra no aparelho para teste de aspersão de sal mantida a 35°C e com a umidade de 95%. Após lavagem com água e secagem ao ar, uma fita adesiva "L-PACK LP-24" (marca registrada, fabricada pela Nichiban Co., Ltd.) foi aderida à porção incluindo os cortes. Então, a fita adesiva foi retirada rapidamente. A largura máxima (um lado) do revestimento aderido à fita adesiva retirada foi medida.

A: inferior a 2 mm

B: pelo menos 2 mm a menos de a 5 mm

C: não-inferior a 5 mm

Os resultados de avaliação são resumidos nas Tabelas 5 a 8.

Tabela 5

	Teor do elemento				Prevenção de ferrugem primária	Observação lama	Poder do arremesso (%)	Diferença na tensão de revestimento (V)	Aparência revestimento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu			210V	160V				
Exemplo 1	45		22		A	B	60%	52%	30		B	A
Exemplo 2	51	3,3	13		A	B	57%	25%	40	A	B	A
Exemplo 3	44		24		A	B	57%	44%	40	B	B	A
Exemplo 4	55		16	8	A	B	58%	51%	40	A	A	A
Exemplo 5	46	6,2	27	11	A	B	61%	55%	20	A	A	A
Exemplo 6	42	3,5	19		A	B	57%	47%	40	A	B	A
Exemplo 7	56	3,7	15	-	A	B	53%	42%	30	A	B	A
Exemplo 8	62	4,1	12	-	A	C	51%	39%	30	A	B	A
Exemplo 9	41	2,3	16	-	A	B	53%	41%	30	B	B	A
Exemplo 10	72	2,4	15	-	A	C	54%	43%	30	A	B	A
Exemplo 11	62	2,4	15	-	A	C	53%	43%	30	B	B	A
Exemplo 12	75	3,2	10	-	A	c	49%	40%	30	A	A	A
Exemplo 13	32	2,1	31	-	A	B	59%	51%	20	B	B	A
Exemplo 14	52	2,5	12	-	A	B	58%	30%	40	A	B	A
Exemplo 15	38	2,3	18		A	B	59%	48%	20	B	B	A
Exemplo 16	31	2,1	23		A	B	62%	50%	20	B	B	A
Exemplo 17	55	3	22		A	B	59%	50%	20	A	B	A
Exemplo 18	51	3,3	19		A	A	56%	51%	30	B	B	A
Exemplo 19	44	2,5	23		A	B	56%	49%	30	A	B	A
Exemplo 20	48	4,8	22	6	A	A	58%	52%	20	B	A	A

Tabela 5 - continuação

Exemplo 21	28	1,8	21		A	B	52%	44%	30	B	B	A
Exemplo 22	63	4,2	28		A	B	55%	49%	30	B	B	A
Exemplo 23	44	2,9	26		A	B	60%	43%	30	B	B	A
Exemplo 24	77	5,1	31		A	B	52%	52%	20	A	A	A
Exemplo 25	34	2,6	26		A	B	51%	41%	30	B	B	A
Exemplo 26	42	2,6	27		A	B	62%	48%	20	B	B	A
Exemplo 27	38	2,7	18		A	B	52%	29%	40	B	B	A
Exemplo 28	38	3,5	21		A	B	53%	36%	30	B	B	A
Exemplo 29	41	3	26		A	B	55%	42%	30	B	B	A
Exemplo 30	44	3	22		A	B	58%	41%	30	A	A	A
Exemplo 31	47	3,5	25		A	B	57%	48%	20	A	A	A
Exemplo comparativo 1	52	3,5			B	B	21%	12%	80	C	C	A
Exemplo comparativo 2	55	3,3			B	B	36%	15%	50	D	C	B
Exemplo comparativo 3	5,2	0,1	38		A	B	60%	55%	30	D	D	C

Exemplo comparativo 4	1,2	0,1	0,2		C	D		57%	45%	30	B	D	D	C
Exemplo comparativo 5	0	0	0		C			38%	-		B	D	D	c

Tabela 6

	Teor do elemento				Prevenção de ferrugem primária	Observação lama	Poder do arremesso (%)	Diferença na tensão de revestimento (V)	Aparência revestimento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu								
Exemplo 32	42	3,2	18		A	B	210V	6100%	10	A	A	A
Exemplo 33	45	3,3	16		A	B	6200%	5700%	20	A	A	A
Exemplo 34	41	3	15		A	B	6200%	5500%	20	A	A	A
Exemplo 35	38	2,9	16		A	B	6400%	5100%	30	A	A	A
Exemplo 36	44	3,1	19		A	B	6100%	5300%	30	A	A	A
Exemplo 37	51	3,6	21		A	B	5900%	5200%	30	A	A	A
Exemplo 38	48	3,5	16		A	B	6000%	4700%	30	A	A	A
Exemplo 39	42	3,2	22		A	B	6000%	4600%	20	A	A	A
Exemplo 40	55	3,8	18	8	A	B	6900%	6200%	10	A	A	A
Exemplo 41	48		18	8	A	B	6800%	6500%	10	A	A	A
Exemplo 42	41		16		A	B	6500%	6000%	20	A	B	A
Exemplo 43	52		17	7	A	B	6500%	6000%	20	B	A	A
Exemplo 44	43		18		A	B	6200%	5500%	30	B	B	A
Exemplo 45	55		18	9	A	B	6000%	5600%	30	B	A	A
Exemplo 46	43		16		A	B	5900%	5300%	30	B	B	A
Exemplo 47	56		20	6	A	B	6100%	4900%	30	B	A	A
Exemplo 48	45		19		A	B	6200%	4700%	30	B	B	A
Exemplo 49	56		17	7	A	B	5800%	4400%	40	B	A	A
Exemplo 50	41		16		A	B	5800%	4500%	40	B	B	A

Tabela 7

	Teor do elemento				Prevenção de ferrugem primária	Observação lama	Poder do arremesso (%)	Diferença na tensão de revestimento (V)	Aparência revestimento	SDT	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu								
Exemplo 51	91	5,7	19		A	B	210V	6200%	30	A	A	A
Exemplo 52	75	5,1	21		A	B	5700%	5000%	30	A	A	A
Exemplo 53	81	5,3	18		A	B	5600%	5100%	30	A	A	A
Exemplo 54	88	5,7	14		A	B	5900%	4700%	30	A	A	A
Exemplo 55	72	4,8	17		A	B	6000%	5000%	30	A	A	A
Exemplo 56	72		18	6	A	B	5900%	5100%	20	B	B	A
Exemplo 57	85		21		A	B	5700%	4800%	30	B	B	A
Exemplo 58	91		20	7	A	B	5900%	5100%	20	B	B	A
Exemplo 59	94		18		A	B	6000%	5200%	30	B	B	A
Exemplo 60	44	3,2	15		A	B	6200%	5500%	30	A	A	A
Exemplo 61	46	3,1	19		A	B	6100%	5100%	30	A	A	A

Exemplo 62	49	3,6	18		A	B		6000%	5300%	30	A	A	A	A
Exemplo 63	38	3	20		A	B		6500%	5700%	20	A	A	A	A
Exemplo 64	44	3,2	16		A	B		6600%	5500%	20	A	A	A	A
Exemplo 65	41	3,5	17		A	B		6100%	5800%	20	A	A	A	A
Exemplo 66	49	3,2	16		A	B		6200%	5500%	30	A	A	A	A
Exemplo 67	41	3,2	15	7	A	B		6800%	5900%	20	A	A	A	A
Exemplo 68	51		18	7	A	B		5900%	5300%	30	A	B	A	A
Exemplo 69	52		18	5	A	B		6300%	5100%	30	A	B	A	A

Tabela 7 - continuação

Exemplo 70	48		19	9	A	B		6100%	5300%	30	A	B	A	A
Exemplo 71	55		n	6	A	B		6500%	5500%	30	A	B	A	A
Exemplo 72	43		16	10	A	B		6200%	5800%	20	A	B	A	A
Exemplo 73	49		20	7	A	B		6600%	5400%	20	A	B	A	A
Exemplo 74	52		17	5	A	B		6200%	5200%	30	A	B	A	A
Exemplo 75	67	4,7	18		A	B		5900%	5200%	30	A	A	A	A
Exemplo 76	54	3,2	16		A	B		6200%	5800%	20	A	A	A	A
Exemplo 77	48	2,8	17		A	B		5900%	5000%	30	A	A	A	A
Exemplo comparativo 6	58	4,2			B	B		2200%	1000%	80	C	B	D	B

Tabela 8

	Teor do elemento				Prevenção de ferrugem		Observação	da	Poder do arremesso (%)		Diferença na	Aparência	do	CCT	SST
	Zr	Si	Sn	Cu	primária	ferrugem			210V	160V					
Exemplo 78	55		13		A	B	B	B	5800*	5000%	40	B	C	B	B
Exemplo 79	44		24		A	B	B	B	58001	2500%	40	B	C	B	B
Exemplo 80	49		21		A	B	B	B	6900%	5500%	30	A	C	A	B
Exemplo 81	45		18		a	B	B	B	5900%	5000%	20	A	C	A	B
Exemplo 82	38		26		A	B	B	B	6000%	5000%	20	A	C	A	B
Exemplo 83	45		9		A	B	B	B	5900%	5100%	20	A	C	A	B
Exemplo 84	51		18		A	B	B	B	5800%	5200%	20	A	C	A	B
Exemplo 85	43		21		A	B	B	B	6000%	5400%	20	A	C	A	B
Exemplo 86			18		A	B	B	B	6100%	5300%	10	A	C	A	B
Exemplo 87	47		23		A	B	B	B	5900%	5100%	10	A	C	A	B
Exemplo 88	32		33		A	B	B	B	6000%	5300%	20	A	C	A	B
Exemplo 89	52		12		A	B	B	B	6100%	5500%	20	A	C	A	B
Exemplo 90	42		21		A	B	B	B	6000%	5100%	20	A	C	A	B
Exemplo 91	36		28		A	B	B	B	5900%	5300%	20	A	C	A	B
Exemplo 92	50		22		A	B	B	B	6000%	5100%	30	A	C	B	B
Exemplo 93	50		24		A	A	A	A	5500%	4800%	30	B	C	B	B
Exemplo 94	46		26		A	B	B	B	5800%	4900%	30	B	C	B	B
Exemplo 95	46		15		A	A	A	A	6000%	5100%	20	A	C	A	B
Exemplo 96	30		21		A	B	B	B	5600%	4800%	40	B	C	B	B

Tabela 5 - continuação

Exemplo 97	65	26	A	B	5700%	4700%	30	A	C	B	B
Exemplo 98	42	19	A	B	5300%	5000%	30	A	C	B	B
Exemplo 99	72	21	A	B	5200%	4900%	30	A	C	B	B
Exemplo 100	33	10	A	B	5600%	3200%	40	B	C	B	B
Exemplo 101	43	22	A	B	5200%	5200%	20	A	C	B	B
Exemplo 102	40	24	A	B	5800%	4200%	20	A	C	B	B
Exemplo 103	43	16	A	B	5700%	4800%	30	B	C	B	B
Exemplo 104	41	17	A	B	5400%	3400%	30	A	C	B	B
Exemplo 105	40	21	A	B	5700%	3300%	30	A	C	B	B
Exemplo 106	40	11	A	B	5500%	4500%	30	A	C	B	B

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

[00124] O líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica da presente invenção se aplica aos materiais de base metálica, tais como, chassis de automóveis e peças a serem submetidas à eletrodeposição catiônica.

REIVINDICAÇÕES

1. Líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica, caracterizado pelo fato de que compreende íons zircônio e íons de estanho e possuindo um pH de 1,5 a 6,5, onde:

uma concentração de íons zircônio está na faixa de 10 a 10.000 ppm; e

uma taxa de concentração de íons de estanho para íons zircônio está na faixa de 0,005 a 1 com base no peso, compreendendo íons de flúor e:

A) um composto quelato, em que o composto quelato é selecionado do grupo consistindo de aminoácido, ácido aminocarboxílico, ácido carboxílico aromático e ácido sulfônico, em que o ácido sulfônico é selecionado do grupo consistido de ácido metanossulfônico, ácido isetiônico, taurino, ácido naftalenodissulfônico, ácido aminonaftalenodissulfônico, ácido sulfosalicílico, um condensado de ácido naftalenossulfônico-aldeído fórmico, ácido alquilnaftalenossulfônico, um sal dos mesmos e poliestireno sulfonato de sódio; ou

B) um agente de prevenção de ferrugem nitrogenado, sulfuroso e/ou fenólico selecionado do grupo consistindo em hidroquinona, etileno ureia, quinolol, tioureias, benzotriazol, um sal dos mesmos e mercaptobenzotiazol; ou

C) íons de índio, em que a quantidade de íons de flúor livres a um pH de 3,0 está na faixa de 0,1 a 50 ppm.

2. Líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender o composto quelato A), compreendendo adicionalmente um composto poliamina e íons de cobre.

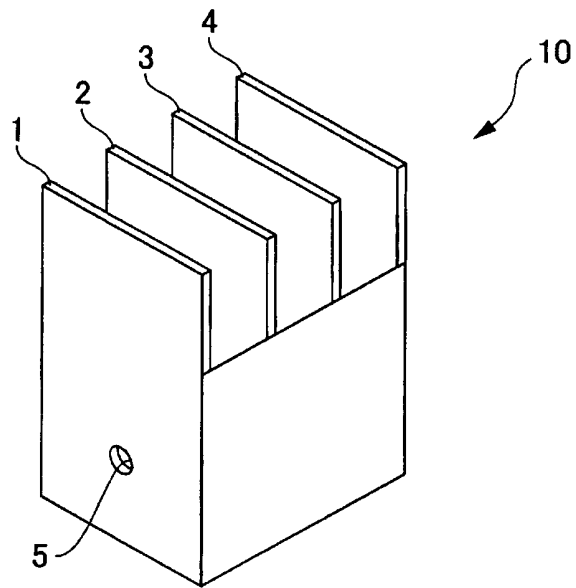
3. Método para tratamento de superfície metálica, caracterizado pelo fato de compreender uma etapa de sujeição de um material de base metálica a um tratamento de superfície com o líquido para tratamento de superfície metálica para revestimento de eletrodeposição catiônica, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 e 2.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que ainda compreende a etapa de sujeição do material de base metálica tratado na superfície ao revestimento de eletrodeposição catiônica.

5. Material de base metálica, caracterizado pelo fato de que compreende uma película de revestimento formada por um tratamento de superfície obtido pelo método, como definido na reivindicação 3.

6. Material de base metálica de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que uma taxa elementar de zircônio/estanho com base no peso da película de revestimento está na faixa de 1/10 a 10/1.

7. Material de base metálica de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que ainda é revestido pelo método, como definido na reivindicação 4.

Fig.1**Fig.2**