



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

(21) **PI0708667-9 A2**

(22) Data de Depósito: 07/03/2007
(43) Data da Publicação: 07/06/2011
(RPI 2109)



* B R P I 0 7 0 8 6 6 7 A 2 *

(51) *Int.Cl.:*

C23C 22/34 2006.01
C09D 5/02 2006.01
C09D 5/08 2006.01
C09D 183/04 2006.01
C09D 183/08 2006.01
C23C 22/44 2006.01
C23C 22/78 2006.01

(54) Título: **AGENTE DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL**

(30) Prioridade Unionista: 08/03/2006 JP 2006-062564

(73) Titular(es): Nippon Paint CO., LTD

(72) Inventor(es): Aki Hashimoto, Mitsuhiro Yasuda, Toshiaki Shimakura

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

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007054476 de 07/03/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/102557 de 13/09/2007

(57) Resumo: AGENTE DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL. A presente invenção é um agente de tratamento de superfície para metal, contendo (a) um composto de flúor de pelo menos um metal selecionado de Zr, Ti e Hf em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa em termos de íon metálico, (b) um íon de Cr trivalente em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa, (c) pelo menos um íon metálico selecionado de Fe, Co, Zn, Mn, Mg, Ca, Sr, Al, Sn, Ce, Mo, W, Nb, Y e La em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa, e (d) um composto apresentando pelo menos um grupo amidino em uma molécula em uma quantidade de 1 a 10.000 ppm em massa, e sendo um líquido aquoso que apresenta pH de 2,5 a 6, e proporciona um agente de tratamento de superfície capaz de formar uma película tratada na superfície que apresenta tanto alta propriedade de resistência à corrosão temporária quanto propriedade de adesão a revestimento sobre uma superfície de um membro de alumínio de fundição em molde, sem inclusão de cromo hexavalente que apresenta forte toxicidade, o qual foi convencionalmente utilizado.



PI0708667-9

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "AGENTE DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL".

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um agente de tratamento de superfície para metal que forma uma película tratada na superfície que apresenta tanto alta propriedade de resistência à corrosão temporária quanto propriedade de adesão a revestimento sobre uma superfície de metal, tais como alumínio, uma liga de alumínio, um membro de alumínio de fundição em molde e similares, sem inclusão de cromo tóxico hexavalente que foi convencionalmente usado, e a um método de tratamento de superfície para uma superfície de metal.

Fundamento do Estado da Técnica

Alumínio apresenta excelentes características como metal, tais como excelentes propriedades de peso-leve, propriedade de processamento de plásticos e propriedade de resistência à corrosão, e boas condutividades elétricas e térmicas. Sabe-se que uma liga de alumínio que apresenta cobre, magnésio, zinco, silício, lítio, níquel, cromo, manganês, ferro, zircônio, ou similares adicionados a ela é significativamente aperfeiçoada em propriedades mecânicas sob temperatura ordinária e alta temperatura, e é conferido com tais características como resistência à corrosão, resistência ao desgaste, baixo coeficiente de expansão térmica, e similares, por meio de endurecimento de solução sólida, endurecimento por trabalho (*work hardening*), endurecimento por envelhecimento (ou precipitação) (*age hardening*), ou similares. Conseqüentemente, alumínio e uma liga de alumínio que apresentam essas características foram usados amplamente em muitos campos, incluindo aqueles de vida diária, tais como latas para bebidas, móveis e mercadorias interiores, e também espaço aéreo, automóveis, produtos elétricos e eletrônicos, veículos, barcos e navios, engenharia e construção civil, e similares.

Como um método para métodos de processamento do material de alumínio, tal como alumínio, um liga de alumínio e similares, um método de fundição em molde é conhecido, e é amplamente usado para produção

de vários artigos moldados.

O método de fundição em molde é tal método de fundição em que metal fundido é injetado e carregado para uma matriz metálica com um êmbolo de prensagem (*pressing plunger*) sob uma alta velocidade (aproximadamente de 20 a 60 m/s) e uma alta pressão (aproximadamente de 30 a 200 MPa), seguido por solidificação rápida, e apresenta tais vantagens de que um material fino de fundição apresentando uma espessura mínima de aproximadamente 1 mm pode ser produzido com boa exatidão dimensional e boa propriedade de superfície de fundição sob alta produtividade.

No método de fundição em molde, em particular, um material a ser fundido é demandado apresentar boa propriedade de fluidez e carga em uma matriz, e impedido de ser depositado em uma matriz, uma liga de Al-Si em série, uma liga de Al-Si-Mg, uma liga de Al-Si-Cu, uma liga de Al-Si-Cu-Mg, e similares com base em um sistema de Al-Si são usadas como um material de alumínio.

Um membro de alumínio trabalhado através do método de fundição em molde necessariamente sofre segregação de um elemento metálico adicionado como um elemento de ligação, que acelera corrosão devido a uma diferença eletroquímica potencial de metais heterogêneos, e consequentemente, um tratamento com cromato hexavalente foi freqüentemente usado como um tratamento antiferruginoso primário e um pré-tratamento para revestimento. Contudo, uma vez que cromato hexavalente apresenta forte toxicidade e poderá apresentar carcinogenicidade, um tratamento antiferruginoso primário e um pré-tratamento para revestimento que não usam cromato hexavalente estão sendo usados em anos recentes. Por exemplo, tem sido descrito um agente de tratamento contendo um agente de quelação, e íon cobalto e similares, juntamente com íon de cromo trivalente (por exemplo, no Documento de Patente 1), e um agente de tratamento contendo íon de cromo trivalente apresentando um íon de metal pesado adicionado a ele (por exemplo, no Documento de Patente 2).

O componente principal dos agentes de tratamento nos Documentos de Patente é íon de cromo trivalente, e o componente principal que

constitui a película é óxido de cromo contendo cromo trivalente, e o material-alvo é galvanização de zinco. Conseqüentemente, é difícil aplicá-lo a um membro de alumínio de fundição em molde, o qual é demandado apresentar alta resistência à corrosão.

5 É a situação atual que tal método de tratamento de superfície não foi desenvolvido para que forme uma película apresentando alta resistência à corrosão (isto é, resistência à corrosão equivalente a tratamento de cromato hexavalente) sem conter cromo hexavalente.

[Documento de Patente 1] JP-A-2003-268562

10 [Documento de Patente 2] JP-A-2003-313675

[Descrição da Invenção]

Sob as circunstâncias, a presente invenção proporciona um método de tratamento de superfície e um agente de tratamento de superfície que forma uma película tratada na superfície apresentando tanto alta propriedade de resistência à corrosão temporária quanto propriedade de adesão a revestimento sobre uma superfície de alumínio, uma liga de alumínio ou um membro de alumínio de fundição em molde, sem inclusão de cromo tóxico hexavalente que foi convencionalmente usado.

15

Como um resultado de investigações cuidadosas feitas pelos inventores com relação a um método de tratamento de superfície de um membro de alumínio de fundição em molde capaz de resolver os problemas, verificou-se que uma película tratada na superfície apresentando propriedade de resistência à corrosão temporária e propriedade de adesão a revestimento equivalentes a uma película contendo cromo hexavalente pode ser formada em um membro de alumínio de fundição em molde aplicando ao membro-alvo um agente de tratamento de superfície que apresenta pH específico que contém íons específicos, tal como pelo menos um íon metálico selecionado de Zr, Ti e Hf, um íon de Cr trivalente e outros íons, e um composto contendo grupo amidino. A presente invenção foi completada com base nos achados.

20

25

30

A presente invenção proporciona:

(1) Um agente de tratamento de superfície para metal, contendo

(a) um composto de flúor de pelo menos um metal selecionado de Zr, Ti e Hf em uma quantidade de 1 a 50.000 ppm em massa em termos de íon metálico, (b) um íon de Cr trivalente em uma quantidade de 0,1 a 50.000 ppm em massa, (c) pelo menos um íon metálico selecionado de Fe, Co, Zn, Mn, Mg, Ca, Sr, Al, Sn, Ce, Mo, W, Nb, Y e La em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa, e (d) um composto apresentando pelo menos um grupo amidino em uma molécula em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa, e sendo um líquido aquoso que apresenta pH de 2,5 a 6;

(2) O agente de tratamento de superfície para metal como no item (1), em que o agente adicionalmente contém (e) solução de um óxido de um metal selecionado de Ce, Al, Zr, Ti, Y e Nb em uma quantidade de 1 a 10.000 ppm em massa em termos de teor sólido;

(3) O agente de tratamento de superfície para metal como no item (1), em que o agente adicionalmente contém (f) um bis(trialcoxissilil) alcano, em que grupos alcóxi contidos em uma molécula são hidrolisados pelo menos parcialmente, em uma quantidade de 0,1 a 50.000 ppm em massa;

(4) O agente de tratamento de superfície para metal como no item (2), em que o agente adicionalmente contém (f) um bis(trialcoxissilil) alcano, em que grupos alcóxi contidos em uma molécula são hidrolisados pelo menos parcialmente, em uma quantidade de 0,1 a 50.000 ppm em massa;

(5) O agente de tratamento de superfície para metal como no item (1), em que o agente adicionalmente contém (g) um agente de acoplamento silano contendo um grupo amino em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa;

(6) O agente de tratamento de superfície para metal como no item (2), em que o agente adicionalmente contém (g) um agente de acoplamento silano contendo um grupo amino em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa;

(7) O agente de tratamento de superfície para metal como no item (3), em que o agente adicionalmente contém (g) um agente de acoplamento

mento silano contendo um grupo amino em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa;

(8) O agente de tratamento de superfície para metal como no item (4), em que o agente adicionalmente contém (g) um agente de acoplamento silano contendo um grupo amino em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa;

(9) Um método de tratamento de superfície para uma superfície de metal, contendo: imersão de um metal em um banho do agente de tratamento de superfície para metal como em um dos itens (1) a (8) sob 25 a 60°C por 1 a 300 segundos; em seguida lavagem com água; e secagem; e

(10) Um método de tratamento de superfície para uma superfície de metal, contendo: lavagem com um ácido de uma superfície de um metal a ser tratada; em seguida lavagem com água; e por conseguinte, submeter o metal ao método de tratamento como no item (9).

De acordo com a presente invenção, é formada uma película específica tratada na superfície sobre uma superfície de um membro de alumínio de fundição em molde, por meio do qual alta propriedade antiferruginosa e propriedade de adesão a revestimento podem ser realizadas sem o uso de cromato hexavalente altamente tóxico que foi usado convencionalmente.

[Modalidades Preferidas para Realização da Invenção]

O agente de tratamento de superfície para metal da presente invenção contém (a) um composto de flúor de pelo menos um metal selecionado de Zr, Ti e Hf em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa em termos de íon metálico, (b) um íon de Cr trivalente em uma quantidade de 0,1 a 5.000 ppm em massa, (c) pelo menos um íon metálico selecionado de Fe, Co, Zn, Mn, Mg, Ca, Sr, Al, Sn, Ce, Mo, W, Nb, Y e La em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa, e (d) um composto que apresenta pelo menos um grupo amidino em uma molécula em uma quantidade de 1 a 1.000 ppm em massa, e apresenta pH de 2,5 a 6.

O agente de tratamento de superfície para metal da presente invenção contém (a) um composto de flúor de pelo menos um metal selecio-

nado de Zr, Ti e Hf. Os íons metálicos são depositados como um hidróxido ou um óxido para formar uma película densa sobre uma superfície de um metal que deve ser tratado, sob corrosão química (*etching*) do metal a ser tratado em uma solução aquosa para aumentar pH no sítio catódico, por meio do qual um efeito antiferruginoso é exibido. Conseqüentemente, a película dos metais depositada constitui um componente principal da película antiferruginosa formada com o agente de tratamento de superfície da presente invenção sobre a superfície do metal a ser tratado. Os metais são adicionados como um composto de flúor do ponto de vista de acentuação de solubilidade em água dos metais.

Exemplos de um composto como uma fonte de íon de Zr inclui ácido fluorídrico de zircônio, sais de lítio, sódio, potássio e amônio de ácido fluorozircônio, e similares.

Exemplos de um composto como uma fonte de íon de Ti inclui ácido fluorídrico de titânio, fluoreto de titânio amônio, e similares, e exemplos de um composto como uma fonte de íon de Hf inclui ácido fluorídrico háfnio, sais de lítio, sódio, potássio e amônio de ácido fluorháfnio, e similares.

O teor do íon metálico do composto de flúor de pelo menos um metal selecionado de Zr, Ti e Hf é selecionado de uma faixa de 1 a 5.000 ppm em massa, preferencialmente, de 10 a 3.000 ppm em massa, e mais preferencialmente, de 15 a 2.000 ppm em massa, em vista de equilíbrio entre a propriedade antiferruginosa e a eficiência econômica, e similares.

O agente de tratamento de superfície para metal da presente invenção contém (b) um íon de Cr trivalente. O íon de Cr trivalente é depositado juntamente com pelo menos um de Zr, Ti e Hf (a) sob tratamento da superfície, ou incorporado na película de óxido de Zr, Ti e similares, como um óxido de composto, por meio do qual o efeito antiferruginoso é exibido.

Exemplos de um composto como uma fonte de íon de Cr trivalente inclui um sal de ácido inorgânico, tais como ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico, ácido fluorídrico e similares, um sal de um ácido orgânico, tais como ácido acético, ácido

fórmico, e similares. Um material formado por redução de um íon de Cr hexavalente com formaldeído, ácido fosforoso, hidrossulfito de sódio e similares, poderão também ser usados.

5 O teor do íon de Cr trivalente é selecionado de uma faixa de 0,1 a 5.000 ppm em massa, preferencialmente, de 1 a 3.000 ppm em massa, e mais preferencialmente, de 5 a 1.500 ppm em massa, em vista dos mesmos fatores como no íon de Zr e similares.

10 O agente de tratamento de superfície da presente invenção contém (c) pelo menos um íon metálico selecionado de Fe, Co, Zn, Mn, Mg, Ca, Sr, Al, Sn, Ce, Mo, W, Nb, Y e La. Os íons metálicos apresentam tal função que eles são incorporados em uma película para estabilizá-la quimicamente como aqueles dos elementos que constituem a película, e são reagidos com, ou adsorvidos à superfície base do metal que deve ser tratado para contribuir para aprimoramento da propriedade antiferruginosa.

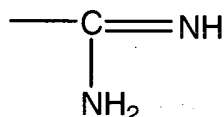
15 Um composto como uma fonte dos íons metálicos do componente (c) não é particularmente limitada, e poderá ser um composto que apresenta solubilidade em água em uma faixa de pH 2,5 a 6, e exemplos deste, inclui um sal de ácido inorgânico, tal como um sal de nitrato, um sal de sulfato, um sal de carbonato, um haleto e similares, um sal de ácido orgânico, um
20 oxoácido, um sal de oxoácido, um sal complexo, e similares.

Os íons metálicos do componente (c) são acrescentados para adicionalmente acentuar a propriedade antiferruginosa, e íons de Co, Al, Zn, Mn, Mo, W e Ce são preferidos, com um íon de Co sendo particularmente preferido, em vista das vantagens deste, e da eficiência econômica. O teor
25 dos íons metálicos do componente (c) é selecionado de uma faixa de 1 a 5.000 ppm em massa, preferencialmente, de 1 a 3.000 ppm em massa, e mais preferencialmente, de 10 a 1.000 ppm em massa, em vista do aprimoramento da propriedade antiferruginosa, a prevenção de formação de precipitado, a eficiência econômica, e similares.

30 O agente de tratamento de superfície da presente invenção contém (d) um composto que apresenta pelo menos um grupo amidino em uma molécula. O composto contendo grupo amidino contribui para aprimoramen-

to da propriedade antiferruginosa.

O composto que apresenta pelo menos um grupo amidino em uma molécula como o componente (d) não é particularmente limitado, e poderá ser um composto que apresenta pelo menos um grupo amidino representado pela seguinte fórmula:



Exemplos deste grupo incluem acetamidina, nitroguanidina, guaniltiouréia, guanina, um sal de acetato de poliexametileno guanidina, o-tolildiguanida, diguanida, guaniluréia, ácido guanílico, guanina, guanosina, guanazina, guanamina, alanociamina, dicianamida, um composto amidina e similares.

O composto contendo grupo amidino poderá ser usado unicamente ou em combinação de dois ou mais destes.

O teor do composto contendo grupo amidino (d) é selecionado de uma faixa de 1 a 1.000 ppm em massa, preferencialmente, de 5 a 700 ppm em massa, e mais preferencialmente, de 10 a 400 ppm em massa, em vista de equilíbrio entre a propriedade antiferruginosa e a eficiência econômica, e similares.

O agente de tratamento de superfície da presente invenção necessariamente apresenta pH em uma faixa de 2,5 a 6. No caso em que pH é 2,5 ou mais, um membro de alumínio de fundição em molde que deve ser tratado pode ser suprimido de ser excessivamente corroído, e no caso em que o pH é 6 ou menor, o precipitado pode ser suprimido de ser formado no agente de tratamento de superfície. O pH é preferencialmente de 3,0 a 5,5, e mais preferencialmente, de 3,5 a 5,0.

O agente de tratamento de superfície da presente invenção poderá adicionalmente conter os seguintes componentes, além dos componentes acima mencionados, para adicionalmente acentuar a propriedade de resistência à corrosão temporária e a propriedade de adesão a revestimento.

O agente de tratamento de superfície da presente invenção poderá adicionalmente conter (e) sol. de um óxido de um metal selecionado de

Ce, Al, Zr, Ti, Y e Nb.

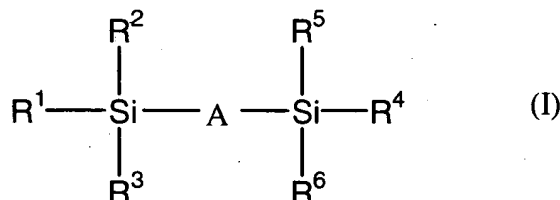
Exemplos da solução de óxido metálico do componente (e) incluem sol. de zircônia, sol. de alumina, sol. de óxido de titânio, sol. de céria, sol. de ítria, sol. de óxido de nióbio, e similares.

- 5 A solução de óxido metálico é na forma de partículas finas em ordem nanométrica e desse modo gradualmente libera um íon metálico sob um ambiente corrosivo, por meio do qual tal efeito é exercido a fim de que o íon metálico alcance a parte corroída para retardar progresso de corrosão.

10 O teor da solução de óxido metálico (e) é selecionado de uma faixa de 1 a 10.000 ppm em massa, preferencialmente, de 5 a 5.000 ppm em massa, e, mais preferencialmente, de 10 a 3.000 ppm em massa, em vista de equilíbrio entre o efeito acentuador da propriedade antiferruginosa e a eficiência econômica, e similares.

15 O agente de tratamento de superfície da presente invenção poderá adicionalmente conter (f) um bis(trialcoxissilil)alcano, em que grupos alcóxi contidos em uma molécula são hidrolisados pelo menos parcialmente.

Como o bis(trialcoxissilil)alcano, um composto representado pela fórmula geral (I) é preferencialmente usado:



20 em que R¹ a R⁶, cada um independentemente representa um grupo alcóxi que apresenta 1 a 4 átomos de carbono, e A representa um grupo metileno ou um grupo etileno.

25 Na fórmula geral (I), exemplos do grupo alcóxi que apresentam 1 a 4 átomos de carbono representados por R¹ a R⁶ incluem um grupo metóxi, um grupo etóxi, um grupo n-propóxi, um grupo isopropóxi e vários tipos de grupos butóxi.

Exemplos do bis(trialcoxissilil)alcano incluem bis(trimetoxissilil)metano, bis(trietoxissilil)metano, bis(tri-n-propoxissilil)metano, bis(triisopropoxissilil)metano, 1,2-bis(trimetoxissilil)etano, 1,2-bis(trietoxissilil)etano, 1,2-bis(tri-n-propoxissilil)etano, 1,2-bis(triisopropoxissilil)etano, e similares.

Esses poderão ser usados unicamente ou em combinação de dois ou mais destes.

O bis(trialcoxissilil)alcano, em que grupos alcóxi contidos em uma molécula são hidrolisados pelo menos parcialmente, podem ser obtidos, por exemplo, por um bis(trialcoxissilil)alcano é hidrolisado na presença de um ácido, tais como ácido acético, ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido sulfúrico, e similares, sob aproximadamente 0 a 60°C. Um agente de acoplamento de silano reticulado está presente na película por meio da hidrólise, por meio da qual a permeabilidade da água e a permeabilidade do íon da película tratada na superfície são suprimidas, e desse modo a resistência à corrosão deste é aperfeiçoada.

O teor do bis(trialcoxissilil)alcano, em que grupos alcóxi contidos em uma molécula são hidrolisados pelo menos parcialmente, é selecionado de uma faixa de 0,1 a 50.000 ppm em massa, preferencialmente, de 1 a 10.000 ppm em massa, e mais preferencialmente, de 5 a 5.000 ppm em massa.

O agente de tratamento de superfície da presente invenção poderá adicionalmente conter (g) um agente de acoplamento de silano contendo um grupo amino.

Exemplos do agente de acoplamento de silano contendo o grupo amino do componente (g) incluem N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetil-dimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltri-etoxissilano, 3-aminopropiltri-etoxissilano, 3-aminopropil-trimetoxissilano, 3-trietoxissilil-N-(1,3-dimetilbutilideno)propilamina, N-penil-3-aminopropiltrimetoxissilano, N,N-bis(3-(trimetoxissilil)propil)etilenodiamina, e similares.

O agente de acoplamento de silano contendo grupo amino apresenta tal função que a propriedade de adesão a revestimento é particularmente acentuada para aperfeiçoar a resistência à corrosão após revestimento.

O teor do agente de acoplamento de silano contendo grupo amino (g) é selecionado de uma faixa de 1 a 5.000 ppm em massa, preferenci-

almente, de 5 a 3.000 ppm em massa, e mais preferencialmente, de 10 a 1.000 ppm em massa, em vista de manutenção da propriedade antiferrugí-nosa, e similares.

O agente de tratamento de superfície adicionalmente contendo
5 pelo menos um do componente (e) e (g) também necessariamente apresen-
ta pH de 2,5 a 6.

Exemplos de um agente de ajustamento de pH, que é usado
neste relatório dependendo da necessidade, inclui um ácido inorgânico, tais
como ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorídrico, ácido
10 fluorídrico, e similares, e um ácido orgânico, tais como ácido acético, ácido
fórmico
e similares.

Um tratamento de superfície de acordo com o método de trata-
mento de superfície da presente invenção pode ser realizado da seguinte
15 maneira.

Uma superfície de uma liga de alumínio ou um membro de alu-
mínio de fundição em molde é submetida a um tratamento formador de pelí-
cula usando o agente de tratamento de superfície da presente invenção em
tal modo como um método de imersão, um método de pulverização, um mé-
20 todo de revestimento por rolo, e similares. Aqui, a temperatura de tratamento
é preferencialmente em uma faixa de 5 a 60°C, e o tempo de tratamento po-
derá ser de 1 a 300 segundos. No caso em que a temperatura de tratamento
e o tempo de tratamento são nas faixas acima mencionadas, uma película
pretendida pode ser favoravelmente formada econômica e vantajosamente.
25 A temperatura de tratamento é mais preferencialmente de 10 a 50°C, e o
tempo de tratamento é preferencialmente de 5 a 180 segundos.

No caso em que a superfície do metal deve ser tratada é lavada
com um ácido e em seguida com água, e por conseguinte o tratamento de
superfície acima mencionado é realizado, matérias segregadas de um ele-
30 mento de impureza sobre a superfície da liga de alumínio ou o membro de
alumínio de fundição em molde podem ser removidas, por meio da qual uma
película homogênea e densa tratada na superfície pode ser formada na su-

perfície. Além disso, uma diferença potencial sobre a superfície devido a metais heterogêneos, tais como as matérias segregadas, pode ser removida para aperfeiçoar a própria resistência à corrosão.

5 O produto de uma liga de alumínio ou um membro de alumínio de fundição em molde tratado na superfície pode ser diretamente submetido a revestimento por eletrodeposição sem secagem, e pode ser revestido após um tratamento de secagem da seguinte maneira.

10 No tratamento de secagem, prefere-se usar condições de uma temperatura de 20 a 200°C e um período de tempo de 5 segundos a 30 minutos do ponto de vista de secagem da película, eficientemente. Mais preferencialmente, a temperatura é de 50 a 120°C, e o período de tempo é de 1 a 30 minutos.

15 Na película tratada na superfície da presente invenção assim formada, a quantidade depositada de Zr ou Ti como um componente maior constitucional é geralmente em torno de 1 a 300 mg/m², e preferencialmente, de 5 a 200 mg/m². (A quantidade de Zr ou Ti na película pode ser quantitativamente determinada por uma espectroscopia de raios X fluorescente).

20 De acordo com o método de tratamento de superfície da presente invenção, uma película tratada na superfície que apresenta tanto alta propriedade de resistência à corrosão temporária quanto propriedade de adesão a revestimento pode ser formada sobre uma superfície de um membro de alumínio de fundição em molde, sem inclusão de cromo hexavalente apresentando forte toxicidade, a qual foi convencionalmente usada.

[Exemplo]

25 A presente invenção será descrita em maiores detalhes abaixo com referência a exemplos, mas a presente invenção não se limita aos exemplos de modo algum.

30 Uma placa de alumínio de fundição em molde tratada na superfície (placa para avaliação) obtida em cada exemplo foi avaliada em relação às capacidades nas seguintes maneiras.

(1) Propriedade de resistência à corrosão temporária.

Uma placa para avaliação foi submetida a um teste de pulveriza-

ção salina-água (SST), e uma razão de área de desenvolvimento de ferrugem após decurso de 120 horas foi visualmente medida e avaliada pelo seguinte padrão.

5 5: razão de área de desenvolvimento de ferrugem de 2% ou menor

 4: razão de área de desenvolvimento de ferrugem excedendo a 2% e 5% ou menos

 3: razão de área de desenvolvimento de ferrugem excedendo a 5% e 30% ou menos

10 2: razão de área de desenvolvimento de ferrugem excedendo a 30% e 60% ou menos

 1: razão de área de desenvolvimento de ferrugem excedendo a 60%

(2) SST após pintura

15 Uma placa para avaliação foi revestida da maneira descrita posteriormente para proporcionar uma placa revestida.

 Um padrão de grade transversal (*crosscut grid*) foi formado sobre a placa revestida com uma lâmina cortante, e a placa foi submetida a um teste de pulverização salina-água (SST). Após decurso de 1.000 horas, a largura do *blister* da parte cortada foi medida e avaliada pelo seguinte padrão.

 5: largura do *blister* de 2 mm ou menor

 4: largura do *blister* excedendo a 2 mm e 4 mm ou menor

 3: largura do *blister* excedendo a 4 mm e 6 mm ou menor

25 2: largura do *blister* excedendo a 6 mm e 8 mm ou menor

 1: largura do *blister* excedendo a 8 mm

Produção de Placa Revestida

 Uma tinta do tipo solvente série epóxi modificado por uretano, a qual foi usada principalmente para motores de popa, foi revestida por pulverização sobre as placas para avaliação de Exemplos 1 a 9 e 13 até uma espessura seca de aproximadamente 20 μm , e secada por meio de cozimento a 120°C por 20 minutos. No Exemplo 10, *Power Bind* (produzida por *Nippon*

Paint Co., Ltd.) foi revestida como um iniciador (*primer*) e cozida a 170°C por 20 minutos até uma espessura de 25 µm, e em seguida *Superlaq* (produzida por *Nippon Paint Co., Ltd.*) foi revestida e cozida a 160°C por 20 minutos até uma espessura de 20 µm. No Exemplo 11, uma tinta de eletrodeposição catiônica, *Powernics* (produzida por *Nippon Paint Co., Ltd.*) foi revestida e cozida a 170°C por 30 minutos até uma espessura de 20 µm. No Exemplo 12, uma tinta em pó, *Powdax* (produzida por *Nippon Paint Co., Ltd.*) foi revestida e cozida a 180°C por 20 minutos até uma espessura de 60 µm.

Exemplo 1

10 Uma placa de alumínio de fundição em molde comercialmente disponível ("ADC-12" produzida por *Nippon Testpanel Co., Ltd.*) foi desengordurada com um limpador de álcali ("*Surfcleaner 53*", produzido por *Nippon Paint Co., Ltd.*) a 50°C por 2 minutos, e em seguida lavada com água.

15 A placa foi em seguida imersa em um agente de tratamento de superfície contendo 100 ppm em massa de íon de Zr, 120 ppm em massa de íon de Cr³⁺ ion, 50 ppm em massa de íon de Co, 150 ppm em massa de íon de Al e 50 ppm em massa de diguanida (com nenhuma aparência líquida anormal) a 45°C por 2 minutos, e em seguida lavada com água quente, seguida por secagem a ar, para produzir uma placa de alumínio de superfície
20 tratada de fundição em molde (placa para avaliação). Os resultados de avaliação de capacidades da placa para avaliação são mostrados na Tabela 1.

Exemplos 2 a 12 e Exemplos Comparativos 1 a 3

A placa de alumínio de fundição em molde comercialmente disponível foi tratada na superfície usando os agentes de tratamento de superfície mostrados na Tabela 1 da mesma maneira como no Exemplo 1 para
25 produzir placas de alumínio tratadas na superfície de fundição em molde (placas para avaliação).

Os resultados de avaliação de capacidades das placas para avaliação são mostrados na Tabela 1.

30 No Exemplo Comparativo 1, o agente de tratamento de superfície apresentava pH fora do escopo da presente invenção, e desse modo o próprio líquido de tratamento sofreu precipitação branca, por meio do que o

tratamento de superfície não pode ser realizado.

No Exemplo Comparativo 2, a resistência à corrosão foi defectiva uma vez que a concentração de Cr^{3+} foi também baixa.

5 No Exemplo Comparativo 3, a resistência à corrosão foi defectiva uma vez que o pH do agente de tratamento de superfície foi também baixo.

Exemplo 13

10 Antes de tratamento através do método de tratamento descrito no Exemplo 1, o metal que deve ser tratado foi lavado com um agente de tratamento ácido comercialmente disponível (*NP Conditioner 950*, produzido por *Nippon Paint Co., Ltd.*) a 50°C por 60 segundos e em seguida lavado com água.

Os resultados de avaliação de capacidade da placa para avaliação são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

	Concentração de Zr e Ti (ppm em massa)	Concentração de íon de Cr trivalente (ppm em massa)	Outra concentração de metais (ppm em massa)	Concentração de composto de Amino (ppm em massa)	Concentração de sol. de óxido metálico (ppm em massa)	Concentração de BTSE (ppm em massa)	Concentração de amino silano (ppm em massa)	pH	Quantidade de película de Zr+Ti (g/m ²)	Aparência de líquido de tratamento	Lavagem com ácido	Propriedade de resistência à corrosão temporária	SST após pintura	
Exemplo	1	Zr:100	Co:50, Al:150	H:50	0	0	0	4	45	nenhuma anormalidade	nenhuma	5	5	
	2	Zr:1000	Co:10, Mo:10, Ce:10	B:100	0	0	0	3,8	89	nenhuma anormalidade	nenhuma	5	4	
	3	Zr:100, Ti:50	Al:5, Co:5, Ce:30	A:10	B:10	0	0	0	3,9	60	nenhuma anormalidade	nenhuma	4	5
	4	Zr:300	Mg:100, Ce:5, Mo:10	H:100	A:30	1000	A:100	4	55	nenhuma anormalidade	nenhuma	5	5	
	5	Zr:400	Mn:50, Co:10	D:20	B:100, C:100	0	B:100	4,3	60	nenhuma anormalidade	nenhuma	5	5	
	6	Zr:500	Ce:30, Sn:10	C:1000	G:50, B:50	0	0	4	65	nenhuma anormalidade	nenhuma			

Tabela 1 (Continuação)

7	Zr:300, Ti:30	100	Al:50, Co:5, Ce:10	F:500	B:1000	0	C:50	4	68	nenhuma anormalida- de	nenhu- ma	5	5
8	Zr:500	45	Zn:1000, Ce:5, W:5	E:20	D:500	500	0	3,8	67	nenhuma anormalida- de	nenhu- ma	5	5
9	Zr:160	20	Zn:100, Ce:500	G:50	F:20, G:30	0	D:200	3,4	52	nenhuma anormalida- de	nenhu- ma	5	5
10	Zr:200	10	Co:100, Mo:10	I:600	C:100	0	0	4,2	55	nenhuma anormalida- de	nenhu- ma	5	4
11	Zr:100, Ti:100	150	Ce:30, La:200	J:20	D:10	100	C:50	4,5	70	nenhuma anormalida- de	nenhu- ma	5	4
12	Zr:150	30	Mg:500, Ca:5, Mo:50	K:10	G:20, B:50	10	C:100	4	49	nenhuma anormalida- de	nenhu- ma	5	4
13	mesmas condições como no Exemplo 1												
Exemplo Compa- rativo	1	Zr:200	10	não adi- cionado	0	0	0	6,5	ne- nhuma	branco tur- vo	nenhu- ma	não avaliada	
	2	Zr:100	0.01	não adi- cionado	0	0	0	3,9	45	nenhuma anormalida- de	nenhu- ma	2	3
	3	Zr:200	100	não adi- cionado	0	0	0	1,8	10	nenhuma anormalida- de	nenhu- ma	1	3
Exemplo de Referência 1	agente de tratamento cromato (Aisurf 1000) Cr ⁶⁺ quantidade de adesão: 25 mg/m ²												

* BTSE: 1,2-bis(trietoxissilil)etano (foi parcialmente hidrolisado com ácido)

Nota

Composto de Amidino

- 5
- A: acetamidina
 B: nitroguanidina
 C: guaniltiouréia
 D: guanina
 E: ácido guanílico
 F: sal de acetato de poliexametileno guanidina
 G: o-tolildiguanida
- 10
- H: diguanida
 I: guaniluréia
 J: guanazina

Sol. de Óxido

- 15
- A: sol. de titânia
 B: sol de céria
 C: sol. de alumina
 D: sol. de ítria
 E: sol. de zircônia
 F: sol. de óxido de nióbio
- 20
- G: sol. de sílica

Aminosilano

- A: γ -aminopropiltriétoxissilano
 B: γ -aminopropiltrimetoxissilano
 C: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxissilano
- 25
- D: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriétoxissilano

Exemplo de Referência 1

30

Obteve-se uma placa de alumínio desengordurada de fundição em molde da mesma maneira como no Exemplo 1. A placa de alumínio de fundição em molde foi tratada na superfície com um agente de tratamento cromato hexavalente (*Alsurf 1000*, produzido por *Nippon Paint Co., Ltd.*) a 40°C por 30 segundos a uma quantidade ligada a cromo de 25 mg/m² para produzir uma placa de alumínio tratada na superfície de fundição em molde

(placa para avaliação).

Sob avaliação de capacidades da placa para avaliação, a propriedade de resistência à corrosão temporária foi de 4, e o SST após pintura foi de 4.

- 5 Todas as placas de alumínio tratadas na superfície de fundição em molde obtidas nos exemplos apresentavam tais capacidades que foram equivalentes às placas de alumínio de fundição em molde tratadas com cromato hexavalente.

[Aplicabilidade Industrial]

- 10 De acordo com o método de tratamento de superfície da presente invenção, uma película tratada na superfície apresentando tanto alta propriedade de resistência à corrosão temporária quanto propriedade de adesão a revestimento pode ser formada sobre uma superfície de um membro de alumínio de fundição em molde, sem inclusão de cromo hexavalente a-
15 presentando forte toxicidade, que foi convencionalmente utilizado.

REIVINDICAÇÕES

1. Agente de tratamento de superfície para metal, o qual compreende (a) um composto de flúor de pelo menos um metal selecionado de Zr, Ti e Hf em uma quantidade de 1 a 50.000 ppm em massa em termos de íon metálico, (b) um íon de Cr trivalente em uma quantidade de 0,1 a 50.000 ppm em massa, (c) pelo menos um íon metálico selecionado de Fe, Co, Zn, Mn, Mg, Ca, Sr, Al, Sn, Ce, Mo, W, Nb, Y e La em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa, e (d) um composto apresentando pelo menos um grupo amidino em uma molécula em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa, e sendo um líquido aquoso apresentando pH de 2,5 a 6.

2. Agente de tratamento de superfície para metal, de acordo com a reivindicação 1, o qual adicionalmente compreende (e) solução de um óxido de um metal selecionado de Ce, Al, Zr, Ti, Y e Nb em uma quantidade de 1 a 10.000 ppm em massa em termos de teor sólido.

3. Agente de tratamento de superfície para metal, de acordo com a reivindicação 1, o qual adicionalmente compreende (f) um bis(trialcoxissilil)alcano, no qual grupos alcóxi contidos em uma molécula são hidrolisados pelo menos parcialmente, em uma quantidade de 0,1 a 50.000 ppm em massa.

4. Agente de tratamento de superfície para metal, de acordo com a reivindicação 2, o qual adicionalmente compreende (f) um bis(trialcoxissilil)alcano, no qual grupos alcóxi contidos em uma molécula são hidrolisados pelo menos parcialmente, em uma quantidade de 0,1 a 50.000 ppm em massa.

5. Agente de tratamento de superfície para metal, de acordo com a reivindicação 1, o qual adicionalmente compreende (g) um agente de acoplamento de silano contendo um grupo amino em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa.

6. Agente de tratamento de superfície para metal, de acordo com a reivindicação 2, o qual adicionalmente compreende (g) um agente de acoplamento de silano contendo um grupo amino em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa.

7. Agente de tratamento de superfície para metal, de acordo com a reivindicação 3, o qual adicionalmente compreende (g) um agente de acoplamento de silano contendo um grupo amino em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa.

5 8. Agente de tratamento de superfície para metal, de acordo com a reivindicação 4, o qual adicionalmente compreende (g) um agente de acoplamento de silano contendo um grupo amino em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa.

10 9. Método de tratamento de superfície para uma superfície de metal, método este que compreende: imersão de um metal em um banho do agente de tratamento de superfície para metal, de acordo com uma das reivindicações 1 a 8 sob 25 a 60°C por 1 a 300 segundos; em seguida lavagem com água; e secagem.

15 10. Método de tratamento de superfície para uma superfície de metal, método este que compreende: lavagem com um ácido de uma superfície de metal a ser tratada; em seguida lavagem com água; e, por conseguinte, submeter o metal a método de tratamento, de acordo com a reivindicação 9.

RESUMO

Patente de Invenção: "**AGENTE DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE DE METAL**".

A presente invenção é um agente de tratamento de superfície para metal, contendo (a) um composto de flúor de pelo menos um metal selecionado de Zr, Ti e Hf em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa em termos de íon metálico, (b) um íon de Cr trivalente em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa, (c) pelo menos um íon metálico selecionado de Fe, Co, Zn, Mn, Mg, Ca, Sr, Al, Sn, Ce, Mo, W, Nb, Y e La em uma quantidade de 1 a 5.000 ppm em massa, e (d) um composto apresentando pelo menos um grupo amidino em uma molécula em uma quantidade de 1 a 10.000 ppm em massa, e sendo um líquido aquoso que apresenta pH de 2,5 a 6, e proporciona um agente de tratamento de superfície capaz de formar uma película tratada na superfície que apresenta tanto alta propriedade de resistência à corrosão temporária quanto propriedade de adesão a revestimento sobre uma superfície de um membro de alumínio de fundição em molde, sem inclusão de cromo hexavalente que apresenta forte toxicidade, o qual foi convencionalmente utilizado.