



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

(11) PI 0718345-3 B1

(22) Data do Depósito: 10/12/2007

(45) Data de Concessão: 19/06/2018



(54) Título: MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRATO METÁLICO

(51) Int.Cl.: B05D 7/16; C09D 5/08; C09D 5/44

(30) Prioridade Unionista: 13/12/2006 US 11/610,073

(73) Titular(es): PPG INDUSTRIES OHIO, INC.

(72) Inventor(es): NEIL D. MCMURDIE; MARK W. MCMILLEN; EDWARD F. RAKIEWICZ; MICHELLE S. MILES; RICHARD F. KARABIN

"MÉTODO PARA REVESTIR UM SUBSTRATO METÁLICO".

Campo da invenção

[0001] A presente invenção refere-se a métodos para aplicar um revestimento contendo ítrio num substrato metálico, incluindo substratos ferrosos, tais como aço laminado a frio e aço eletro galvanizado. A presente invenção refere-se também aos substratos produzidos dessa forma.

Dados históricos

[0002] Pré-tratamento de substratos metálicos com revestimentos de conversão de fosfato e enxágues contendo cromo há muito são convencionais para promover resistência à corrosão. Para maximizar a resistência à corrosão em substratos de aço, freqüentemente formulam-se composições de eletrodeposição catiônica com chumbo quer como pigmento quer como sal solúvel de chumbo que se aplicam em substratos pré-tratados (fosfatados e enxaguados com cromo). As desvantagens associadas com a fosfatização incluem a quantidade de espaço de planta requerido para processamento devido aos múltiplos estágios (usualmente de onze a vinte e cinco), ao elevado custo instalação, e à geração de efluentes contendo metais pesados, requerendo tratamento e descarte caros. Adicionalmente, o chumbo e o cromo usados na composição eletrodepositável podem causar preocupações ambientais. O chumbo pode estar presente no efluente de processos de eletrodeposição e o cromo pode estar presente no efluente de processos de pré-tratamento, e estes metais necessitam ser removidos e descartados com segurança, o que novamente requer processos de tratamento de efluentes caros.

[0003] Para minimizar pelo menos algumas das desvantagens anteriores, desenvolveram-se composições alternativas de pré-

tratamento que não se baseiam em fosfato. Por exemplo, recentemente tornaram-se mais comuns composições de pré-tratamento baseadas em composto de metal de Grupo IIIB e/ou IVB. Além disso, desenvolveram-se composições eletrodepositáveis livres de chumbo contendo ítrio que melhoram a resistência à corrosão do substrato metálico eletrorevestido, particularmente quando o substrato metálico não é tratado. Entretanto, acredita-se que composições de pré-tratamento baseadas num composto de metal de Grupo IIIB e/ou IVB e composições eletrodepositáveis livres de chumbo contendo ítrio não têm sido usadas em combinação.

[0004] Como resultado, seria desejável providenciar um método para prover um revestimento contendo ítrio num substrato que utiliza uma composição de pré-tratamento baseada num composto de metal de Grupo IIIB e/ou IVB. Mais particularmente, seria desejável prover tal método no qual o sistema de revestimento resultante, pelo menos em alguns casos, exibisse excelentes propriedades de aderência entre a composição de pré-tratamento e o revestimento contendo ítrio.

[0005] Em determinados aspectos, a presente invenção concentra-se em métodos para revestir um substrato metálico. Estes métodos compreendem: (a) contatar pelo menos uma porção do substrato metálico com uma composição de pré-tratamento compreendendo: (I) uma fonte de um metal de Grupo IIIB e/ou de um metal de Grupo IVB, e (II) uma fonte de cobre; e depois (b) contatar pelo menos uma porção do substrato metálico com uma composição compreendendo: (I) uma resina formadora de película, e (II) uma fonte de ítrio.

[0006] Em outros aspectos, a presente invenção concentra-se em métodos para revestir um substrato metálico

compreendendo: (a) contatar pelo menos uma porção do substrato metálico com uma composição de pré-tratamento compreendendo (I) uma fonte de um metal de Grupo IIIB e/ou de um metal de Grupo IVB, e (II) uma fonte de cobre; e depois (b) eletrorevestir pelo menos uma porção do substrato metálico com uma composição de revestimento eletrodepositável curável compreendendo (I) uma resina formadora de película, e (II) uma fonte de ítrio.

[0007] A presente invenção refere-se também a substratos metálicos revestidos. Estes substratos compreendem: (a) um revestimento de pré-tratamento formado por uma composição de pré-tratamento compreendendo (I) uma fonte de um metal de Grupo IIIB e/ou de metal de Grupo IVB, e (II) uma fonte de cobre; e (b) um revestimento depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento de pré-tratamento que é formado por uma composição compreendendo (I) uma resina formadora de película, e (II) uma fonte de ítrio.

Descrição detalhada da invenção

[0008] No mínimo, e não como uma tentativa de limitar a aplicação da doutrina de equivalentes à abrangência das reivindicações, cada parâmetro numérico deve ser construído pelo menos à luz do número informado de algarismos significativos e aplicando técnicas usuais de arredondamento.

[0009] Apesar de que parâmetros e faixas numéricas apresentando a ampla abrangência da invenção são aproximações, os valores numéricos apresentados nos exemplos específicos são informados tão precisamente quanto possível. Entretanto, qualquer valor numérico contém inerentemente determinados erros resultantes necessariamente do desvio-padrão encontrado em suas respectivas mensurações de teste.

[0010] Igualmente, deve-se entender que qualquer faixa numérica aqui mencionada tenciona incluir todas a subfaixas incluídas na mesma. Por exemplo, uma faixa de "1 a 10" tenciona incluir todas as subfaixas entre (e incluindo) o valor mínimo mencionado 1 e o valor máximo mencionado 10, isto é, tendo um valor mínimo maior ou igual a 1 e um valor máximo menor ou igual a 10.

[0011] Neste pedido de patente, o uso do singular inclui o plural e vice-versa, salvo se declarado especificamente ao contrário. Além disso, neste pedido de patente, o uso de "ou" significa "e/ou" salvo se declarado especificamente ao contrário, embora "e/ou" possa ser explicitamente usado em determinados casos.

[0012] Como mencionado anteriormente, determinadas incorporações da presente invenção se referem a métodos para revestir um substrato metálico. Os substratos metálicos apropriados para usar na presente invenção incluem aqueles usados, freqüentemente, em montagens de carrocerias automotivas, peças automotivas, e outros artigos, tais como pequenas peças metálicas, incluindo fechos, isto é, porcas de parafusos, parafusos, parafusos de fenda, pinos, pregos, cliques, botões, e similares. Exemplos específicos de substratos metálicos apropriados incluem, mas não se limitam a, aço laminado a frio, aço laminado a quente, aço revestido com zinco metálico, compostos de zinco, ou ligas de zinco, tais como aço eletro galvanizado, aço galvanizado por imersão a quente, aço galvanizado recozido, e aço chapeado com liga de zinco. Igualmente, podem ser usados substratos de ligas de alumínio, aço chapeado com alumínio e aço chapeado com liga de alumínio. Outros metais não-ferrosos apropriados incluem

cobre e magnésio, assim como ligas destes materiais. Além disso, o substrato de metal nu sendo revestido pelos métodos da presente invenção pode ser uma aresta de corte de um substrato que é tratado e/ou revestido diferentemente do resto de sua superfície. O substrato metálico revestido com os métodos da presente invenção pode estar na forma de, por exemplo, uma folha metálica ou uma peça fabricada.

[0013] O substrato a ser revestido de acordo com os métodos da presente invenção pode primeiramente ser limpo para remover graxa, sujeira, ou outra matéria estranha. Isto é freqüentemente executado empregando limpadores alcalinos fortes ou fracos, obteníveis comercialmente e convencionalmente usados em processos de pré-tratamento de metais. Exemplos de limpadores alcalinos apropriados para usar na presente invenção incluem CHEMKLEEN 163 e CHEMKLEEN 177, ambos os quais são obteníveis comercialmente de PPG Industries, Inc. Freqüentemente, tais limpadores são precedidos e/ou seguidos por um enxágüe com água.

[0014] Em determinadas incorporações, o substrato metálico é enxaguado com uma solução aquosa ácida após limpeza com um limpador alcalino e antes de contatar com uma composição de pré-tratamento. Exemplos de soluções de enxágüe incluem limpadores ácidos fortes ou fracos, tais como soluções diluídas de ácido nítrico obteníveis comercialmente e usadas convencionalmente em processos de pré-tratamento de metais.

[0015] Nos métodos da presente invenção, contata-se o substrato metálico com uma composição de pré-tratamento compreendendo (I) uma fonte de um metal de Grupo IIIB e/ou de um metal de Grupo IVB, e (II) uma fonte de cobre. Quando aqui usada, "composição de pré-tratamento" refere-se a uma

composição que altera quimicamente a superfície de um substrato de metal nu antes de revestir o substrato com uma composição compreendendo uma resina formadora de película e uma fonte de ítrio. Tal composição de pré-tratamento compreende tipicamente um transportador, freqüentemente um meio aquoso, a fim de que a composição esteja na forma de uma solução ou dispersão da fonte de um metal de Grupo IIIB e/ou de um metal de Grupo IVB, e da fonte de cobre no transportador. A solução ou dispersão pode ser colocada em contato com o substrato por qualquer uma de uma variedade de técnicas conhecidas, tais como mergulho ou imersão, aspersão, aspersão intermitente, imersão seguida por aspersão, aspersão seguida por imersão, escovação, ou revestimento por rolo. Em determinadas incorporações, a solução ou dispersão quando aplicada no substrato metálico está numa temperatura variando de 15 a 65°C (60 a 150°F). Freqüentemente, o tempo de contato é de 10 segundos a cinco minutos, por exemplo de 30 segundos a 2 minutos.

[0016] Quando aqui usados, os termos "metal de Grupo IIIB" e "metal de Grupo IVB" referem-se aos elementos no Grupo IIIB e Grupo IVB da Tabela Periódica dos Elementos CAS como está mostrada, por exemplo, no Handbook of Chemistry and Physics, 63ª edição (1983). Em determinadas incorporações, a fonte do metal de Grupo IIIB e/ou do metal de Grupo IVB na composição de pré-tratamento é o próprio metal. Em determinadas incorporações, usa-se um composto de metal de Grupo IIIB e/ou de metal de Grupo IVB como a fonte do metal de Grupo IIIB e/ou do metal de Grupo IVB. Quando aqui usado "composto de metal de Grupo IIIB e/ou de metal de Grupo IVB" refere-se aos compostos que incluem pelo menos um elemento que esteja num

Grupo IIIB ou Grupo IVB da Tabela Periódica dos Elementos CAS.

[0017] Em determinadas incorporações, composto de metal de Grupo IIIB e/ou de metal de Grupo IVB usado na composição de pré-tratamento é um composto de zircônio, titânio, háfnio, ítrio, cério, ou uma mistura dos mesmos. Compostos de zircônio apropriados incluem, mas não se limitam a, ácido hexafluorozircônico, sais de amônio e de metais alcalinos do mesmo, carbonato de amônio e zircônio, nitrato de zirconila, carboxilatos de zircônio, e hidroxí carboxilatos de zircônio, tais como ácido hidrofluorozircônico, acetato de zircônio, oxalato de zircônio, glicolato de amônio e zircônio, lactato de amônio e zircônio, citrato de amônio e zircônio, e misturas dos mesmos. Compostos de titânio apropriados incluem, mas não se limitam a, ácido fluorotitânico e seus sais. Um composto de háfnio apropriado inclui, mas não se limita a, nitrato de háfnio. Um composto de ítrio apropriado inclui, mas não se limita a, nitrato de ítrio. Um composto de cério apropriado inclui, mas não se limita a, nitrato cerioso.

[0018] Em determinadas incorporações, o composto de metal de Grupo IIIB e/ou de metal de Grupo IVB está presente na composição de pré-tratamento numa quantidade de 10 a 5000 partes por milhão ("ppm") de metal, por exemplo de 100 a 300 ppm de metal, baseado no peso total dos ingredientes na composição. O pH da composição de pré-tratamento varia, freqüentemente, de 2,0 a 7,0, por exemplo de 3,5 a 5,5. O pH da composição de pré-tratamento pode ser ajustado usando ácidos minerais, tais como ácido fluorídrico, ácido fluorobórico, ácido fosfórico, e similares, incluindo

misturas dos mesmos; ácidos orgânicos, tais como ácido lático, ácido acético, ácido cítrico, e misturas dos mesmos; e bases dispersáveis em água ou solúveis em água, tais como hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, amônia, ou aminas, tais como trietilamina, metil etilamina, diisopropilamina, ou uma mistura das mesmas.

[0019] Como indicado anteriormente, nos métodos da presente invenção, a composição de pré-tratamento compreende também uma fonte de cobre. Na verdade, embora se saiba que a inclusão de cobre nas composições de pré-tratamento melhora pelo menos marginalmente as propriedades de resistência à corrosão e, talvez, melhore a capacidade de tais composições de aderir num substrato metálico, uma descoberta surpreendente da presente invenção é que a inclusão de cobre nas composições de pré-tratamento aqui descritas, quando usada em combinação com uma composição de revestimento compreendendo ítrio, tal como abaixo descrito, resulta num sistema de revestimento exibindo, em pelo menos alguns casos, propriedades de aderência bastante superiores entre a composição de pré-tratamento e o revestimento contendo ítrio quando comparado com um sistema de revestimento no qual o cobre não esteja presente na composição de pré-tratamento.

[0020] Tanto compostos solúveis como compostos insolúveis podem servir como a fonte de cobre nas composições de pré-tratamento usadas na presente invenção. Por exemplo, em determinadas incorporações, a fonte de suprimento de íons cobre na composição de pré-tratamento é um composto de cobre solúvel em água. Exemplos específicos de tais materiais incluem, mas não se limitam a, cianeto de cobre, cianeto de potássio e cobre, sulfato de cobre, nitrato de cobre,

pirofosfato de cobre, tiocianato de cobre, etilenodiamina tetra-acetato dissódico de cobre tetraidratado, brometo de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloreto de cobre, fluoreto de cobre, gliconato de cobre, citrato de cobre, lauroil sarcossinato de cobre, formato de cobre, acetato de cobre, propionato de cobre, butirato de cobre, oxalato de cobre, fitato de cobre, tartarato de cobre, malato de cobre, succinato de cobre, malonato de cobre, maleato de cobre, benzoato de cobre, salicilato de cobre, aspartato de cobre, glutamato de cobre, fumarato de cobre, glicerofosfato de cobre, clorofilina de sódio e cobre, fluorossilicato de cobre, fluoroborato de cobre e iodato de cobre, assim como sais de cobre de ácidos carboxílicos na série homóloga de ácido fórmico a ácido decanóico, sais de cobre de ácidos polibásicos na série de ácido oxálico a ácido subérico, e sais de cobre de ácidos hidroxicarboxílicos, incluindo os ácidos glicólico, láctico, tartárico e cítrico.

[0021] Quando íons cobre, fornecidos por tal composto de cobre solúvel em água, precipitam como uma impureza na forma de sulfato de cobre, óxido de cobre, etc., pode ser desejável adicionar um agente complexante que elimine a precipitação de íons cobre, conseqüentemente, estabilizando-os como um complexo de cobre na solução.

[0022] Em determinadas incorporações, adiciona-se o composto de cobre como um sal complexo de cobre tal como $K_3Cu(CN)_4$ ou Cu-EDTA, que pode estar presente de modo estável na composição de pré-tratamento sozinho, mas também é possível formar um complexo de cobre que pode estar presente de modo estável na composição de pré-tratamento combinando um agente complexante com um composto que, sozinho, é

difícilmente solúvel. Exemplo do mesmo incluem um complexo de cianeto de cobre formado por uma combinação de CuCN e KCN ou uma combinação de CuSCN e KSCN ou KCN , e um complexo de Cu-EDTA formado por uma combinação de CuSO_4 e $\text{EDTA}\cdot 2\text{Na}$.

[0023] Com relação ao agente complexante, pode-se usar um composto que pode formar um complexo com íons cobre; exemplos do mesmo incluem compostos inorgânicos tais como compostos de cianeto e compostos de tiocianato, e ácidos policarboxílicos, e exemplos específicos dos mesmos incluem ácido etilenodiamina tetra-acético, sais de ácido etilenodiamina tetra-acético tal como di-hidrogeno etilenodiamina tetra-acetato dissódico tetraidratado, ácidos aminocarboxílicos tais como ácido nitrilotriacético e ácido iminodiacético, ácidos oxicarboxílicos tais como ácido cítrico e ácido tartárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido etilenodiamina tetrametileno fosfórico, e glicina.

[0024] Em determinadas incorporações, inclui-se o cobre em tais composições de pré-tratamento numa quantidade de 1 a 5.000, por exemplo de 1 a 500, ou, em alguns casos, de 1 a 50 ppm de cobre total (medido como cobre elementar), baseado no peso total dos ingredientes na composição.

[0025] Em determinadas incorporações, a composição de pré-tratamento compreende também um aglomerante resinoso. Resinas apropriadas incluem produtos de reação de uma ou mais alcanolaminas e um material de funcionalidade epóxi contendo pelo menos dois grupos epóxi, tais como aqueles divulgados na patente U.S. nº 5.653.823. Em alguns casos, tais resinas contêm funcionalidade beta hidroxí éster, imida, ou sulfeto, incorporada usando ácido dimetilol propiônico, ftalimida, ou mercaptoglicerina como um reagente adicional na preparação da

resina. Alternativamente, o produto de reação é aquele do diglicidil éter de bisfenol A (obtenível comercialmente de Shell Chemical Company como EPON 880), ácido dimetilol propiônico, e dietanolamina numa razão molar de 0,6 a 5,0:0,05 a 5,5:1. Outros aglomerantes resinosos apropriados incluem poli(ácidos acrílicos) dispersáveis em água ou solúveis em água divulgados nas patentes U.S. nºs 3.912.548 e 5.328.525; resinas de fenol/formaldeído descritas na patente U.S. nº 5.662.746; poliamidas solúveis em água tais como aquelas divulgadas em WO 95/33869; copolímeros de ácido maleico ou acrílico com éter de alila tais como descritos no pedido de patente canadense 2.087.352; e resinas dispersáveis em água ou solúveis em água incluindo resinas epóxi, aminoplásticos, resinas de fenol/formaldeído, taninos, e fenóis polivinílicos discutidos na patente U.S. nº 5.449.415.

[0026] Nestas incorporações da presente invenção, o aglomerante resinoso está freqüentemente presente na composição de pré-tratamento numa quantidade de 0,005 por cento em peso a 30 por cento em peso, por exemplo de 0,5 a 3 por cento em peso, baseado no peso total dos ingredientes na composição.

[0027] Entretanto, em outras incorporações, a composição de pré-tratamento está substancialmente livre ou, em alguns casos, completamente livre de qualquer aglomerante resinoso. Quando aqui usado, o termo "substancialmente livre", quando usado com referência à ausência de aglomerante resinoso na composição de pré-tratamento, significa que qualquer aglomerante resinoso está presente na composição de pré-tratamento numa quantidade menor que 0,005 por cento em peso. Quando aqui usado, o termo "completamente livre" significa

que não há em absoluto nenhum aglomerante resinoso na composição de pré-tratamento.

[0028] A composição de pré-tratamento pode conter opcionalmente outros materiais tais como tensoativos não-iônicos e auxiliares convencionalmente usados na técnica de pré-tratamento. Num meio aquoso, podem estar presentes solventes orgânicos dispersáveis em água, por exemplo, álcoois com até cerca de 8 átomos de carbono tais como metanol, isopropanol, e similares; ou glicóis éteres tais como os monoalquil éteres de etileno glicol, dietileno glicol, ou propileno glicol, e similares. Quando presentes, usam-se, tipicamente, os solventes orgânicos dispersáveis em água em quantidades de até cerca de 20 por cento em volume, baseado no volume total de meio aquoso.

[0029] Outros materiais opcionais incluem tensoativos que funcionam como agentes antiespumantes ou agentes umectantes de substrato. Podem ser usados tensoativos aniônicos, catiônicos, anfóteros, e/ou não-iônicos. Frequentemente, os tensoativos antiespumantes estão presentes em níveis de até 1 por cento, por exemplo de até 0,1 por cento em volume, e os agentes umectantes estão tipicamente presentes em níveis de até 2 por cento, por exemplo, de até 0,5 por cento em peso, baseado no volume total de meio.

[0030] Em determinadas incorporações, a composição de pré-tratamento compreende também um silano, tal como, por exemplo, um agente de acoplamento de silano contendo grupo amino, um hidrolisado do mesmo, ou um polímero do mesmo, tal como descrito na publicação de pedido de patente U.S. nº 2004/0163736 A1 de [0025] a [0031], a porção citada da qual aqui se incorporando por referência. Entretanto, em outras

incorporações da presente invenção, a composição de pré-tratamento está substancialmente livre ou, em alguns casos, completamente livre de qualquer tal agente de acoplamento de silano contendo grupo amino. Quando aqui usado, o termo "substancialmente livre", quando usado com referência à ausência de agente de acoplamento de silano contendo grupo amino na composição de pré-tratamento, significa que qualquer agente de acoplamento de silano contendo grupo amino, hidrolisado do mesmo, ou polímero do mesmo está presente na composição de pré-tratamento numa quantidade menor que 5 ppm. Quando aqui usado, o termo "completamente livre" significa que não há em absoluto nenhum agente de acoplamento de silano contendo grupo amino, hidrolisado do mesmo, ou polímero do mesmo na composição de pré-tratamento.

[0031] Em determinadas incorporações, a composição de pré-tratamento compreende também um acelerador de reação, tais como íons nitrito, compostos contendo grupo nitro, sulfato de hidroxilamina, íons persulfato, íons hipossulfito, peróxidos, íons ferro(III), compostos de ferro de ácido cítrico, íons bromato, íons perclorato, íons clorato, íons clorito bem como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malônico, ácido succínico e sais dos mesmos. Exemplos específicos de materiais apropriados estão descritos na publicação de pedido de patente U.S. nº 2004/0163736 A1 de [0032] a [0041], a porção citada da qual aqui se incorporando por referência.

[0032] Em determinadas incorporações, a composição de pré-tratamento inclui também uma fonte de íons fosfato. Entretanto, em outras incorporações, a composição de pré-tratamento está substancialmente livre ou, em alguns casos,

completamente livre de íons fosfato. Quando aqui usado, o termo "substancialmente livre", quando usado com referência à ausência de íons fosfato na composição de pré-tratamento, significa que íons fosfato não estão presentes até um ponto tal que os íons fosfato causem um ônus no ambiente. Isto é, os íons fosfato não são usados substancialmente e a formação de lama residual, tal como fosfato de ferro e fosfato de zinco, formada no caso de se usar um agente de tratamento baseado em fosfato de zinco, ser eliminado.

[0033] Em determinadas incorporações, a cobertura de película do resíduo da composição de revestimento de pré-tratamento varia geralmente de 1 a 1000 mg/m² (miligrama por metro quadrado), por exemplo de 10 a 400 mg/m². A espessura do revestimento de pré-tratamento pode variar, mas, geralmente, é de menos que 1 micrometro, em alguns casos ela é de 1 a 500 nanometros, e, em ainda outros casos, ela é de 10 a 300 nanometros.

[0034] Após contato com a composição de pré-tratamento, o substrato pode ser enxaguado com água diretamente, isto é, sem uma etapa de fosfatização como é convencional na técnica. Tal revestimento pode ser feito imediatamente ou após um período de secagem em condições ambiente ou de temperatura elevada.

[0035] Como indicado, nos métodos da presente invenção, após o substrato contatar com a composição de pré-tratamento, ele contata depois com uma composição compreendendo (I) uma resina formadora de película, e (II) uma fonte de ítrio. Em determinadas incorporações, tal contato compreende uma etapa de eletrorrevestimento na qual uma composição eletrodepositável se deposita sobre o substrato metálico por

eletrodeposição.

[0036] No processo de eletrodeposição, o substrato metálico sendo tratado, servindo como um eletrodo, e um contra-eletrodo eletricamente condutor são colocados em contato com uma composição eletrodepositável iônica. No momento da passagem de uma corrente elétrica entre o eletrodo e o contra-eletrodo enquanto eles estão em contato com a composição eletrodepositável, uma película aderente da composição eletrodepositável se depositará de maneira substancialmente contínua sobre o substrato metálico.

[0037] Usualmente, se executa a eletrodeposição numa voltagem constante na faixa de 1 volt a vários milhares de volts, tipicamente entre 50 e 500 volts. Usualmente, a densidade de corrente está na faixa de 10,8 a 161,5 Ampères por metro quadrado (1,0 Ampère a 15 Ampères por pé quadrado) e tende a diminuir rapidamente durante o processo de eletrodeposição de uma película contínua auto-isolante.

[0038] A composição eletrodepositável utilizada em determinadas incorporações da presente invenção compreende, freqüentemente, uma fase resinosa dispersa num meio aquoso, sendo que a fase resinosa compreende: (a) uma resina eletrodepositável iônica contendo grupo hidrogênio ativo, e (b) um agente de cura tendo grupos funcionais reativos com os grupos hidrogênio ativo de (a).

[0039] Em determinadas incorporações, as composições eletrodepositáveis utilizadas em determinadas incorporações da presente invenção contêm, como um polímero formador de película principal, uma resina eletrodepositável iônica, freqüentemente catiônica, contendo hidrogênio ativo. Conhece-se uma ampla variedade de resinas formadoras de película

eletrodepositável que podem ser usadas na presente invenção contanto que os polímeros sejam "dispersáveis em água", isto é adaptados para serem solubilizados, dispersados ou emulsificados em água. O polímero dispersável em água é por natureza iônico, isto é, o polímero conterá grupos funcionais aniônicos que conferem uma carga negativa ou, como é freqüente o caso, grupos funcionais catiônicos que conferem uma carga positiva.

[0040] Exemplos de resinas formadoras de película apropriadas para usar em composições eletrodepositáveis aniônicas são polímeros contendo ácidos carboxílicos solubilizados em base tal como o produto de reação ou aduto de um éster de ácido graxo de óleo secativo ou semi-secativo com um ácido dicarboxílico ou anidrido; e o produto de reação de um éster de ácido graxo, ácido insaturado ou anidrido e quaisquer materiais modificadores insaturados adicionais que ainda reagem com poliol. São igualmente apropriados os interpolímeros neutralizados pelo menos parcialmente de hidroxi alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado e pelo menos um outro monômero insaturado etilenicamente. Outra resina formadora de película eletrodepositável ainda apropriada compreende um veículo de resina alquídica/aminoplástica, isto é um veículo contendo uma resina alquídica e uma resina de amina/aldeído. Já outra composição de resina eletrodepositável aniônica compreende ésteres misturados de um poliol resinoso. Descrevem-se, detalhadamente, estas composições na patente U.S. nº 3.749.657 na coluna 9, linhas 1 a 75 e coluna 10, linhas 1 a 13, a porção citada da qual aqui se incorporando por referência. Também podem ser usados outros polímeros com

funcionalidade ácido tais como polímeros acrílicos fosfatizados ou polímeros de poliepóxido fosfatizados bem conhecidos daqueles treinados na técnica.

[0041] Como acima mencionado, freqüentemente é desejável que a resina eletrodepositável iônica contendo hidrogênio ativo seja catiônica e capaz de deposição num catodo. Exemplos de tais resinas formadoras de película catiônicas incluem resinas contendo grupo sal de amina tais como os produtos de reação solubilizados por ácido de poliepóxidos e aminas primárias ou secundárias tais como aqueles descritos nas patentes U.S. nºs 3.663.389, 3.984.299, 3.947.338, e 3.947.339. Freqüentemente, estas resinas contendo grupo sal de amina são usadas em combinação com um agente de cura de isocianato bloqueado. O isocianato pode estar completamente bloqueado tal como descrito na patente U.S. nº 3.984.299 ou o isocianato pode estar parcialmente bloqueado e reagir com a cadeia principal de resina, tal como está descrito na patente U.S. nº 3.947.338. Igualmente, podem ser usadas composições de um componente tais como descritas na patente U.S. nº 4.134.866 e DE-OS nº 2.707.405 como a resina formadora de película. Além dos produtos de reação de epóxi/amina, as resinas formadoras de película também podem ser selecionadas de resinas acrílicas catiônicas, tais como aquelas descritas nas patentes U.S. nºs 3.455.806 e 3.928.157.

[0042] Além das resinas contendo grupo sal de amina, também podem ser empregadas resinas contendo grupo sal de amônio quaternário. Exemplos destas resinas são aquelas que se formam da reação de um poliepóxido orgânico com um sal de amina terciária. Tais resinas estão descritas nas patentes U.S. nºs 3.962.165, 3.975.346 e 4.001.101. São exemplos de

outras resinas catiônicas, as resinas contendo grupo sal de sulfônio terciário e as resinas contendo grupo sal de fosfônio quaternário, tais como aquelas descritas nas patentes U.S. nºs 3.793.278 e 3.984.922, respectivamente. Igualmente, podem ser usadas resinas formadoras de película que curam via transesterificação, tal como descrito no pedido de patente européia nº 12463. Adicionalmente, podem ser usadas composições catiônicas preparadas a partir de bases de Mannich, tal como descrito na patente U.S. nº 4.134.932.

[0043] Em determinadas incorporações, as resinas presentes na composição eletrodepositável são resinas carregadas positivamente que contêm grupos amina primária e/ou secundária. Descrevem-se tais resinas nas patentes U.S. nºs 3.663.389, 3.947.339, e 4.116.900. Na patente U.S. nº 3.947.339, um derivado de policetimina de uma poliamina, tal como dietileno triamina ou trietileno tetramina reage com um poliepóxido. Quando se neutraliza o produto de reação com água e se dispersa em água geram-se grupos amina primária livres. Igualmente, formam-se produtos equivalentes quando poliepóxido reage com poliaminas em excesso, tais como dietileno triamina e trietileno tetramina e a poliamina em excesso é extraída a vácuo da mistura reagente. Descrevem-se tais produtos nas patentes U.S. nºs 3.663.389 e 4.116.900.

[0044] Em determinadas incorporações, a resina eletrodepositável contendo hidrogênio ativo, acima descrita está presente na composição eletrodepositável numa quantidade de 1 a 60 por cento em peso, por exemplo de 5 a 25 por cento em peso baseado no peso total do banho de eletrodeposição.

[0045] Como indicado, a fase resinosa da composição eletrodepositável, freqüentemente, compreende ainda um agente

de cura adaptado para reagir com os grupos hidrogênio ativo da resina eletrodepositável iônica descrita imediatamente acima. Por exemplo, é apropriado para uso na presente invenção, tanto o agente de cura de poliisocianato orgânico bloqueado como o agente de cura de aminoplástico, embora aqui se prefiram freqüentemente os isocianatos bloqueados para eletrodeposição catódica.

[0046] Resinas aminoplásticas, que são freqüentemente o agente de cura preferido para eletrodeposição aniônica, são os produtos de condensação de amins ou amidas com aldeídos. São exemplos de amins ou amidas apropriadas: melamina, benzoguanamina, uréia e compostos semelhantes. Geralmente, o aldeído empregado é formaldeído, embora os produtos possam ser produzidos a partir de outros aldeídos tais como acetaldeído e furfural. Os produtos de condensação contêm grupos metilol ou grupos alquilol semelhantes dependendo do aldeído particular empregado. Estes grupos metilol são freqüentemente eterificados por reação com um álcool. Os vários álcoois empregados incluem álcoois mono-hídricos contendo de 1 a 4 átomos de carbono tais como metanol, etanol, isopropanol, e n-butanol, preferindo-se o metanol.

[0047] Freqüentemente, utilizam-se agentes de cura de aminoplásticos juntamente com a resina eletrodepositável aniônica contendo hidrogênio ativo em quantidades variando de 5 por cento em peso a 60 por cento em peso, por exemplo de 20 por cento em peso a 40 por cento em peso, as porcentagens baseadas no peso total dos sólidos de resina na composição eletrodepositável.

[0048] Como indicado, os agentes de cura usados em eletrodeposição catódica são, freqüentemente, poliisocianatos

orgânicos bloqueados. Os poliisocianatos podem ser completamente bloqueados tal como descrito na patente U.S. nº 3.984.299 na coluna 1. linhas 1 a 68, coluna 2, e coluna 3, linhas 1 a 15, ou parcialmente bloqueados e reagir com a cadeia principal polimérica tal como descrito na patente U.S. nº 3.947.338 na coluna 2, linhas 65 a 68, coluna 3, e coluna 4, linhas 1 a 30, as porções citadas de ambas aqui se incorporando por referência. O termo "bloqueado" significa que os grupos isocianato reagir com um composto a fim de que o grupo isocianato bloqueado resultante se estável a hidrogênios ativos em temperatura ambiente, mas reativos com hidrogênios ativos no polímero formador de película em temperaturas elevadas usualmente entre 90°C e 200°C.

[0049] Os poliisocianatos apropriados incluem poliisocianatos aromáticos e alifáticos, incluindo poliisocianatos cíclicos e exemplos representativos incluem 4,4'-diisocianato de difenil-metano (MDI), diisocianato de 2,4- ou 2,6-tolueno (TDI), incluindo misturas dos mesmos, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno e hexametileno, 4,4'-diisocianato de diciclo-hexil metano, diisocianato de isoforona, misturas de 4,4'-diisocianato de fenil metano e poli(fenil isocianato de metileno). Podem ser usados poliisocianatos superiores, tais como triisocianatos. Um exemplo incluiria 4,4',4''-triisocianato de trifenil metano. Também podem ser usados pré-polímeros de isocianato com polióis, tais como neopentil glicol e trimetilolpropano, e com polióis poliméricos, tais como dióis e trióis de policaprolactona (razão equivalente de NCO/OH maior que 1).

[0050] Frequentemente, usam-se os agentes de cura de poliisocianatos juntamente com a resina eletrodepositável

catiônica contendo hidrogênio ativo em quantidades variando de 5 por cento em peso a 60 por cento em peso, por exemplo de 20 por cento em peso a 50 por cento em peso, as porcentagens baseando-se no peso total dos sólidos de resina da composição eletrodepositável.

[0051] Como indicado anteriormente, nos métodos da presente invenção, a composição de revestimento, tal como uma composição eletrodepositável, compreende também uma fonte de ítrio. Em determinadas incorporações, o ítrio está presente em tais composições numa quantidade de 10 a 10.000 ppm, tal como não mais que 5.000 ppm, e, em alguns casos, não mais que 1.000 ppm de ítrio total (medido como ítrio elementar), baseado no peso total dos ingredientes na composição.

[0052] Compostos de ítrio solúveis e insolúveis podem servir como a fonte de ítrio. Exemplos de fontes de ítrio apropriadas para uso em composições de revestimento eletrodepositáveis livres de chumbo são sais de ítrio orgânicos e inorgânicos solúveis tais como acetato de ítrio, cloreto de ítrio, formato de ítrio, carbonato de ítrio, sulfamato de ítrio, lactato de ítrio e nitrato de ítrio. Quando se adicionar o ítrio num banho de eletrorrevestimento como uma solução aquosa, nitrato de ítrio, um composto de ítrio obtenível rapidamente, é uma fonte preferida de ítrio. Outros compostos de ítrio apropriados para uso na presente invenção são compostos de ítrio orgânicos e inorgânicos, tais como óxido de ítrio, brometo de ítrio, hidróxido de ítrio, molibdato de ítrio, sulfato de ítrio, silicato de ítrio, e oxalato de ítrio. Também podem ser usados complexos orgânicos de ítrio e ítrio metálico. Quando o ítrio for incorporado num banho de eletrorrevestimento como um componente numa pasta de

pigmento, o óxido de ítrio pode ser uma fonte preferida de ítrio.

[0053] As composições eletrodepositáveis aqui descritas estão na forma de uma dispersão aquosa. O termo "dispersão" acredita-se ser um sistema resinoso bifásico transparente, translúcido ou opaco no qual a resina está na fase dispersa e a água está na fase contínua. O tamanho médio de partícula da fase resinosa é geralmente menor que 1,0 e usualmente menor que 0,5 microm, freqüentemente menor que 0,15 microm.

[0054] Freqüentemente, a concentração da fase resinosa no meio aquoso é de pelo menos 1 por cento em peso, por exemplo de 2 a 60 por cento em peso baseado no peso total da dispersão aquosa. Quando tais composições estão na forma de concentrados de resina, elas geralmente têm um conteúdo de sólidos de resina de 20 a 60 por cento em peso baseado no peso da dispersão aquosa.

[0055] As composições eletrodepositáveis aqui descritas são tipicamente fornecidas como dois componentes: (1) um suprimento de resina transparente, que inclui geralmente a resina eletrodepositável iônica contendo hidrogênio ativo, isto é, o polímero formador de película principal, o agente de cura, e quaisquer componentes adicionais não-pigmentados dispersáveis em água; e (2) uma pasta de pigmento, que inclui, geralmente, um ou mais pigmentos, uma resina moída dispersável em água que pode ser igual ou diferente do polímero formador de película principal, e, opcionalmente, aditivos tais como auxiliares dispersantes ou umectantes. Os componentes de banho de eletrodeposição (1) e (2) são dispersos num meio aquoso que compreende água e, usualmente, solventes coalescentes.

[0056] Há vários métodos através dos quais o composto de ítrio pode ser incorporado na composição eletrodepositável. Um composto solúvel de ítrio pode ser adicionado "puro", isto é, adicionado diretamente no banho sem anterior misturação ou reação com outros componentes. Alternativamente, um composto de ítrio pode ser adicionado no suprimento de resina transparente pré-dispersada que pode incluir a resina iônica, o agente de cura e/ou qualquer outro componente não-pigmentado. Em determinadas incorporações, adiciona-se um composto solúvel de ítrio "puro" no banho de eletrodeposição. Por outro lado, compostos de ítrio insolúveis e/ou pigmentos de ítrio são, freqüentemente, pré-misturados com o componente pasta de pigmento antes da incorporação da pasta no banho de eletrodeposição.

[0057] Em determinadas incorporações, as composições eletrodepositáveis aqui descritas contêm ítrio como único componente inorgânico inibidor de corrosão. Entretanto, em outras incorporações, o ítrio é suplementado com outros componentes inorgânicos ou orgânicos inibidores de corrosão tais como cálcio, bismuto ou polifenóis tais como polímeros com funcionalidade fenol. Entretanto, em determinadas incorporações, tais composições eletrodepositáveis são substancialmente ou completamente livres de chumbo. Quando aqui usado, o termo "substancialmente livre" quando usado com referência à ausência de chumbo na composição de revestimento compreendendo ítrio significa que o chumbo não está presente na composição a tal ponto de causar ônus ao ambiente.

[0058] Em determinadas incorporações, a composição eletrodepositável tem um conteúdo de sólidos de resina dentro dos limites da faixa de 5 a 25 por cento em peso baseado no

peso total da composição.

[0059] Como mencionado acima, além da água, o meio aquoso pode conter um solvente coalescente. Os solventes coalescentes úteis incluem, por exemplo, hidrocarbonetos, álcoois, ésteres, éteres e cetonas. Os solventes coalescentes preferidos são freqüentemente álcoois, polióis e cetonas. Solventes coalescentes específicos incluem isopropanol, 2-etil-hexanol, isoforona, 2-metoxi-pentanona, etileno glicol, propileno glicol, e monoetil, monobutil e mono-hexil éteres de etileno glicol. A quantidade de solvente coalescente está geralmente entre 0,01 e 25 por cento em peso, por exemplo de 0,05 a 5 por cento em peso baseado no peso total do meio aquoso.

[0060] Se desejado, além do colorante, podem ser incluídos na composição eletrodepositável vários aditivos tais como, tensoativos, agentes umectantes ou catalisadores. Quando aqui usado, o termo "colorante" significa qualquer substância que confere cor e/ou outra opacidade e/ou outro efeito visual à composição. O colorante pode ser adicionado no revestimento em qualquer forma apropriada, tais como partículas discretas, dispersões, soluções e/ou flocos. Pode-se usar um único colorante ou uma mistura de dois ou mais colorantes.

[0061] Exemplos de colorantes incluem pigmentos, corantes e tinturas, tais como aqueles usados na indústria de tintas e/ou listados na Dry Color Manufacturers Association (DCMA), assim como composições de efeitos especiais. Um colorante pode incluir, por exemplo, um pó sólido finamente dividido que seja insolúvel mas capaz de umedecer nas condições de uso. Um colorante pode ser orgânico ou inorgânico e pode estar aglomerado ou não-aglomerado. Os colorantes podem ser

incorporados por uso de um veículo de moagem, tal como um veículo de moagem acrílico, cujo uso é familiar daqueles treinados na técnica.

[0062] Exemplos de pigmentos e/ou de composições de pigmentos incluem, mas não se limitam a, pigmento bruto de dioxazina carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, sal do tipo (lagos), benzimidazolona, condensação, complexo metálico, isoindolinona, isoindolina, e ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrolo, tioíndigo, antraquinona, idantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triaril carbônio, pigmentos de quinoftalona, vermelho de dicetopirrol pirrolo ("vermelho de DPPBO"), dióxido de titânio, negro de fumo e misturas dos mesmos. Os termos "pigmento" e "carga colorida" podem ser usados de modo a permitir troca ou substituição.

[0063] Exemplos de corantes incluem, mas não se limitam àqueles que são base-água e/ou base-solvente tais como azul ou verde ftalo, óxido de ferro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, alumínio e quinacridona.

[0064] Exemplos de tinturas incluem, mas não se limitam aos pigmentos dispersos em veículos base-água ou miscíveis em água tais como AQUA-CHEM 896 obtenível comercialmente de Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS e MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS obteníveis comercialmente de Accurate Dispersions, uma divisão de Eastman Chemical, Inc.

[0065] Como acima mencionado, o colorante pode estar na forma de uma dispersão incluindo, mas não se limitando a uma dispersão de nanopartículas. As dispersões de nanopartículas podem incluir um ou mais colorantes em nanopartículas muito

dispersadas e/ou partículas colorantes que produzem cor visível e/ou opacidade e/ou efeito visual desejado. Dispersões de nanopartículas podem incluir colorantes tais como pigmentos ou corantes tendo um tamanho de partícula menor que 150 nm, por exemplo menor que 70 nm, ou menor que 30 nm. As nanopartículas podem ser produzidas moendo estoques de pigmentos orgânicos ou inorgânicos com meios de moagem tendo um tamanho de partícula menor que 0,5 nm. Exemplos de dispersões de nanopartículas e métodos para prepará-las são identificados na patente U.S. nº 6.875.800 B2, que aqui se incorpora por referência. As dispersões de nanopartículas também podem ser produzidas por cristalização, precipitação, condensação de fase gasosa, e atrito químico (isto é, dissolução parcial). A fim de minimizar a reaglomeração de nanopartículas no revestimento, podem ser usadas nanopartículas revestidas com resina. Quando aqui usado, a expressão "dispersão de nanopartículas revestidas com resina" refere-se a uma fase contínua na qual se dispersam "micropartículas compósitas" discretas que compreendem uma nanopartícula e um revestimento de resina sobre a nanopartícula. Exemplos de dispersões de nanopartículas revestidas com resina e métodos para produzi-las são identificados na publicação de pedido de patente U.S. nº 60/482.167 depositado em 24 de junho de 2003, e no pedido serial de patente U.S. nº 11/337.062, depositado em 20 de janeiro de 2006, que aqui também se incorporam por referência.

[0066] Exemplos de composições de efeitos especiais que podem ser usadas incluem pigmentos e/ou composições que produzem um ou mais efeitos de aparência tais como

refletância, perolescência, brilho metálico, fosforescência, fluorescência, fotocromia, fotossensibilidade, termocromia, goniocromia e/ou mudança de cor. Composições de efeitos especiais adicionais podem prover outras propriedades perceptíveis, tam como opacidade ou textura. Em determinadas incorporações, as composições de efeitos especiais podem produzir uma troca de cor, tal que a cor do revestimento muda quando o revestimento é visto em ângulos diferentes. Identificam-se exemplos de composições de efeitos especiais na patente U.S. nº 6.894.086, aqui incorporada por referência. Composições de efeitos especiais adicionais podem incluir mica revestida transparente e/ou mica sintética, sílica revestida, alumina revestida, pigmento de cristal líquido transparente, revestimento de cristal líquido, e/ou qualquer cuja interferência resulte de um diferencial de índice de refração dentro do material e não por causa do diferencial de índice de refração entre a superfície do material e o ar.

[0067] Em determinadas incorporações, quando se emprega pigmento, a razão de pigmento para resina está dentro dos limites da faixa de 0,02 a 1:1. Os outros aditivos acima mencionados estão presentes, freqüentemente, em quantidades de 0,01 a 3 por cento em peso baseado no peso dos sólidos de resina.

[0068] Após a eletrodeposição, o revestimento é, freqüentemente, aquecido para curar a composição depositada. A operação de aquecimento ou cura é, freqüentemente, executada numa temperatura na faixa de 120 a 250°C, por exemplo de 120 a 190°C, por um período de tempo variando de 10 a 60 minutos. Em determinadas incorporações, a espessura

da película resultante é de 10 a 50 microns.

[0069] Através da descrição anterior compreender-se-á que a presente invenção também se refere a métodos para revestir um substrato metálico que compreendem: (a) contatar pelo menos uma porção do substrato metálico com uma composição de pré-tratamento compreendendo: (I) uma fonte de um metal de Grupo IIIB e/ou de um metal de Grupo IVB; e (II) uma fonte de cobre; e depois (b) eletrorevestir pelo menos uma porção do substrato metálico com uma composição de revestimento eletrodepositável compreendendo: (I) uma resina formadora de película, e (II) uma fonte de ítrio.

[0070] Além disso, compreender-se-á que a presente invenção também se refere a substratos metálicos revestidos compreendendo: (a) um revestimento de pré-tratamento formado por uma composição de pré-tratamento compreendendo: (I) uma fonte de um metal de Grupo IIIB e/ou de metal de Grupo IVB; e (II) uma fonte de cobre; e (b) um revestimento depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento de pré-tratamento que é formado por uma composição compreendendo: (I) uma resina formadora de película, e (II) uma fonte de ítrio.

[0071] Os exemplos seguintes ilustram a invenção, mas eles não devem ser considerados, por seus detalhes, como limitativos da invenção. Todas as partes e porcentagens nos exemplos, assim como do começo ao fim do relatório descritivo, estão em peso salvo se indicado diferentemente.

Exemplo 1

[0072] Quatro painéis de aço laminado a frio (CRS) foram limpos aspergindo uma solução de CHEMKLEEN 490MX, um limpador alcalino obtenível de PPG Industries, por dois minutos a 49°C (120°F). Após limpeza alcalina, os painéis foram

completamente enxaguados com água desionizada. Dois destes painéis foram então secados com uma descarga de ar aquecido. Os outros dois painéis foram imersos numa solução de pré-tratamento de zircônio por um minuto em temperatura ambiente. A solução de pré-tratamento de zircônio foi preparada diluindo ácido hexafluorozircônico com água para uma concentração de zircônio de 175 ppm (como zircônio) e ajustando o pH para 4,5 com amônia diluída. Após o pré-tratamento na solução de pré-tratamento de zircônio, os painéis foram completamente enxaguados com água desionizada e depois secados com uma descarga de ar aquecido. Um painel apenas limpo e um painel pré-tratado com zircônio foram depois revestidos com ED 6100H, um eletrorevestimento catódico obtenível de PPG Industries que não contém ítrio. O banho de revestimento com ED 6100H foi preparado e revestido de acordo com as instruções do fabricante. Os outros dois painéis foram revestidos da mesma forma com ED 6100H, mas neste caso foram adicionados 200 ppm de ítrio solúvel como sal de ácido sulfâmico ao banho de ED 6100H. Ambos os conjuntos de painéis foram curados de acordo com as especificações do fabricante.

[0073] Após a cura, os painéis foram testados para aderência de revestimento usando um instrumento chamado instrumento pneumático de ensaio de ruptura de aderência ou PATTI®, fabricado por Elcometer. O instrumento determina a quantidade de força (em psi) requerida para causar falha de aderência. Executa-se o ensaio como se segue: (1) cola-se um "fragmento" de alumínio na superfície revestida; (2) espera-se 24 horas para a cola curar; (3) aplica-se uma força de tração no fragmento até se observar falha de aderência; e (4)

registra-se a pressão requerida para causar falha (pressão de ruptura). Após este primeiro teste de aderência, os painéis revestidos foram expostos à umidade de condensação a 60°C (140°F) por 16 horas. Executa-se o teste de PATTI nos painéis expostos. Os resultados de aderência antes e após exposição à umidade estão resumidos na Tabela I abaixo.

Tabela I

Pré-tratamento	Ítrio em eletro-revestimento	Pressão média de ruptura de PATTI, psi	
		Antes de exposição à umidade	Após exposição à umidade
Apenas limpeza	0 ppm	1152	669
Apenas limpeza	200 ppm	1286	1012
Limpeza + pré-tratamento com Zr	0 ppm	1301	922
Limpeza + pré-tratamento com Zr	200 ppm	1196	294

Exemplo 2

[0074] Quatro painéis de aço laminado a frio (CRS) foram limpos aspergindo uma solução de CHEMKLEEN 490MX por dois minutos a 49°C (120°F). Após limpeza alcalina, os painéis foram completamente enxaguados com água desionizada. Dois destes painéis foram imersos numa solução de pré-tratamento de zircônio por dois minutos a 49°C (120°F). A solução de pré-tratamento de zircônio foi preparada diluindo ácido hexafluorozircônico com água para uma concentração de zircônio de 175 ppm (como zircônio) e ajustando o pH para 4,5 com amônia diluída. Os outros dois painéis foram imersos numa solução de pré-tratamento de zircônio com concentração, temperatura e tempo idênticos aos dos dois primeiros painéis, exceto que esta solução de pré-tratamento de zircônio continha 25 ppm de cobre, adicionados como cloreto de cobre (II) anidro. Após pré-tratamento na solução de pré-tratamento

de zircônio, todos os painéis foram completamente enxaguados com água desionizada e depois secos com descarga de ar aquecido. Os painéis foram então eletrorevestidos com POWERCRON CX-6000, um eletrorevestimento catódico contendo ítrio obtível de PPG Industries, de acordo com as instruções de aplicação do fabricante. Os painéis foram submetidos ao teste de aderência de PATTI acima mencionado, assim como a um teste de aderência de hachurado, baseado em ASTM D 3359. Os resultados de hachurado foram classificados numa escala de 0 a 10, onde 0 indica perda completa de tinta, e 10 indica aderência perfeita. Como no exemplo anterior, executou-se o teste de aderência antes e após exposição à umidade. Os resultados aparecem na Tabela II abaixo.

Tabela II

Pré-tratamento	Classificação de hachurado		Pressão média de ruptura de PATTI, psi	
	Antes de exposição à umidade	Após exposição à umidade	Antes de exposição à umidade	Após exposição à umidade
base Zr; nenhum Cu	10	0	1056	109
base Zr com Cu adicionado	10	10	1182	729

Exemplo 3

[0075] Painéis laminados a frio foram pré-tratados como no Exemplo 2, com metade dos painéis recebendo um pré-tratamento de zircônio sem nenhum cobre, enquanto que a outra metade recebeu um pré-tratamento de zircônio contendo 20 ppm de cobre. Os painéis foram secados colocando-os numa estufa a 135°C (275°F) por aproximadamente cinco minutos. Subseqüentemente, os painéis foram eletrorevestidos com um dos dois produtos de eletrorevestimento catódico: ED 6280C sem nenhum ítrio ou ED 6550G, um eletrorevestimento contendo

ítrio. Ambos os produtos são obteníveis de PPG Industries. Após o eletrorevestimento, os painéis foram então revestidos com revestimento automotivo de três camadas: primer HP77-8554R, revestimento-base EVH 8554R, e revestimento transparente TKS-1050AR, todos obteníveis de PPG Industries. Após os processos de revestimento, os painéis foram submetidos a teste de umidade de condensação no qual os painéis foram hachurados e testados antes e após exposição à umidade, tal como detalhado no Exemplo 2, exceto que o tempo de exposição à umidade foi de 24 horas. Os painéis também foram submetidos a um teste de impregnação de água no qual os painéis foram hachurados cortando o sistema de revestimento até atingir o metal com onze cortes verticais e onze cortes horizontais, espaçados 2 mm uns dos outros, para dar uma grade de 100 quadrados por mm² em área. Os painéis foram impregnados em água a 40°C por dez dias. No final do teste os painéis foram classificados contando o número de quadrados ainda intactos. Os resultados aparecem na Tabela III.

Tabela III

Pré-tratamento	Ítrio em eletrorevestimento	Classificação em impregnação água 240h	Classificação de hachurado	
			Antes de exposição à umidade	Após exposição à umidade
base Zr; nenhum Cu	Não	99	10	10
base Zr; nenhum Cu	Sim	0	10	0
base Zr com Cu adicionado	Não	99	10	10
base Zr com Cu adicionado	Sim	99	10	10

[0076] Aqueles treinados na técnica compreenderão que podem ser feitas mudanças nas incorporações descritas acima sem se afastar do amplo conceito inventivo das mesmas.

Entenda-se, portanto, que esta invenção não está limitada às incorporações particulares divulgadas, mas ela tenciona cobrir modificações que estejam dentro do espírito e abrangência da invenção, definida pelas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para revestir um substrato metálico, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) contatar pelo menos uma porção do substrato metálico com uma composição de pré-tratamento compreendendo:

(I) uma fonte de um metal de Grupo IIIB e/ou de um metal de Grupo IVB, e

(II) uma fonte de cobre e sendo que a quantidade total de cobre elementar varia de 1 a 5000 partes por milhão, baseadas no peso total dos ingredientes na composição de pré-tratamento; e depois

(b) contatar pelo menos uma porção do substrato metálico com uma composição de revestimento eletrodepositável compreendendo:

(I) uma resina formadora de película, e

(II) uma fonte de ítrio.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o substrato metálico ser selecionado do grupo consistindo de aço laminado a frio, aço laminado a quente, aço eletrogalvanizado, aço galvanizado por imersão a quente, aço galvanizado recozido, aço chapeado com liga de zinco, liga de alumínio, aço chapeado com alumínio, aço chapeado com liga de alumínio, e magnésio ou uma liga do mesmo.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a composição de pré-tratamento compreender um transportador compreendendo um meio aquoso.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a fonte do metal do Grupo IIIB e/ou do metal do Grupo IVB compreender um composto de metal do Grupo IIIB e/ou de metal do Grupo IVB que seja um composto de zircônio,

titânio, háfnio, ítrio, cério, ou uma mistura dos mesmos.

5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o composto de zircônio ser o ácido hexafluorozircônico.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o metal do Grupo IIIB e/ou o metal do Grupo IVB estarem presentes na composição de pré-tratamento numa quantidade de 10 a 5000 partes por milhão de metal, baseadas no peso total dos ingredientes na composição.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a fonte de cobre na composição de pré-tratamento ser um composto de cobre solúvel em água.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de na etapa de eletroposição da composição de revestimento a resina formadora de película ser livre de fosfato.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a etapa de contato (b) compreender uma etapa de eletrorrevestimento na qual uma composição eletrodepositável é depositada sobre o substrato metálico por eletrodeposição.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a composição eletrodepositável compreender uma fase resinosa dispersada num meio aquoso sendo que a fase resinosa compreende: (a) uma resina eletrodepositável catiônica contendo grupo hidrogênio ativo, e (b) um agente de cura tendo grupos funcionais reativos com os grupos hidrogênio ativo de (a).

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ítrio estar presente na composição contatada com o substrato na etapa (b) numa quantidade de 10 a 10.000

partes por milhão de ítrio total medido como ítrio elementar, baseada no peso total dos ingredientes na composição.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a composição contatada com o substrato na etapa (b) estar livre de chumbo.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a fonte de ítrio ser selecionada do grupo consistindo de acetato de ítrio, cloreto de ítrio, formato de ítrio, carbonato de ítrio, sulfamato de ítrio, lactato de ítrio, nitrato de ítrio, óxido de ítrio, brometo de ítrio, hidróxido de ítrio, molibdato de ítrio, sulfato de ítrio, silicato de ítrio, oxalato de ítrio, e uma mistura dos mesmos.