

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 405**

51 Int. Cl.:

C23C 22/18 (2006.01)

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/36 (2006.01)

C23C 22/78 (2006.01)

C23C 22/80 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

C23G 1/14 (2006.01)

C23G 1/20 (2006.01)

C23C 22/60 (2006.01)

C23C 22/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2017** **PCT/US2017/048430**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.03.2018** **WO18039462**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2017** **E 17777410 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024** **EP 3504356**

54 Título: **Composición alcalina para tratar sustratos de metal**

30 Prioridad:

24.08.2016 US 201662378751 P

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

14.11.2024

73 Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

72 Inventor/es:

MCMILLEN, MARK W.;
LEMON, STEVEN J.;
SYLVESTER, KEVIN T.;
MARTIN, JUSTIN J. y
SUDOUR, MICHEL

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 987 405 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición alcalina para tratar sustratos de metal

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de limpiador.

Información de antecedentes

10

Se conocen bien que los pretratamientos con fosfato de zinc mejoran la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura de las superficies de metal. La química del fosfato de zinc funciona con una amplia variedad de metales, siendo ejemplos bien conocidos y ampliamente usados los metales ferrosos, los metales de zinc y aluminio y muchas aleaciones. Cuando se aplican, estos pretratamientos forman una capa de fosfato inorgánico cristalino la cual puede incorporar algunos elementos de la superficie del sustrato de metal. Para mejorar la robustez del recubrimiento de fosfato de zinc en ambientes exigentes, comúnmente se adicionan los elementos níquel y manganeso a las soluciones de fosfatado de zinc. Estos elementos modifican la superficie expuesta del sustrato y se incorporan a los cristales depositados de fosfato de zinc, reducen su solubilidad y refinan el tamaño y la forma del cristal, lo cual resulta en un recubrimiento más denso. La química del fosfato de zinc tricatiónico antes mencionada es particularmente efectiva en promover la adhesión de la pintura y proporcionar resistencia a la corrosión a sustratos que poseen superficies de zinc tales como aceros galvanizados o electrogalvanizados.

15

20

25

30

Se conoce que los sellos que contienen cromo en combinación con pretratamientos de fosfato de zinc aumentan aún más el desempeño. Estos sellos reducen la porosidad del recubrimiento y forman una capa protectora sobre el sustrato expuesto. Si bien es efectivo, el uso generalizado de cromo ha generado preocupaciones ambientales y de salud pública que conllevan a la industria de recubrimientos a transitar sin cromo siempre que sea posible. Más recientemente, el níquel está en el punto de mira debido a preocupaciones de salud pública. Esta atención en el níquel genera interés en desarrollar tecnología de fosfato de zinc libre de níquel, mientras se mantiene el desempeño con zinc y ayuda a facilitar la proliferación de tecnologías de pretratamiento basadas en zirconio. El fosfato de zinc libre de níquel se ha explorado en el pasado, pero los sistemas de pintura aplicados a esta tecnología siempre han sufrido de pobre adhesión a las superficies de zinc. Existe la necesidad de lograr un desempeño adicional en los sistemas de fosfato libre de níquel cuando se aplica pintura a superficies de zinc.

35

40

Los pretratamientos con óxido de zirconio proporcionan una alternativa verde a los pretratamientos con fosfato de zinc. Algunas ventajas operativas incluyen: reducción de uso de agua, la capacidad para correr el proceso a temperatura ambiente y en gran medida una formación reducida de lodos. Los pretratamientos a base de zirconio no están formulados con níquel y están libres de cromo. Además, en regiones del mundo que tienen regulaciones sobre el fósforo para prevenir la eutrofización, los pretratamientos con óxido de zirconio son una excelente elección. Si bien el óxido de zirconio es una tecnología probada, existe la necesidad de mejorar aún más la adhesión y la protección contra la corrosión de los sistemas de pintura sometidos a ciertos tipos de condicionamiento cíclico en superficies de zinc.

45

50

55

60

65

Se han propuesto algunos enfoques para mejorar el desempeño del pretratamiento en superficies de zinc. En un ejemplo, se propone una solución alcalina que contiene iones hierro (III) en combinación con 100 ppm a 4000 ppm de ortofosfato o fosfato (PO_4^{3-}), agentes formadores de complejos y un pH de al menos 10,5 para depositar una fina capa pasivante de fosfato de hierro sobre las superficies de zinc antes del pretratamiento. El requisito de ortofosfato en la composición para producir fosfato de hierro es indeseable ya que las instituciones reguladoras de todo el mundo buscan frenar la eutrofización asociada con el uso de ortofosfato. Esto es especialmente indeseable para las tecnologías de óxido de zirconio, ya que estas son la única tecnología de pretratamiento capaz de cumplir con las regulaciones más estrictas de fosfato cuando se usan junto con un limpiador libre de fosfatos. Sería conveniente proporcionar un enfoque para mejorar el desempeño del pretratamiento con fosfato u óxido de zirconio en superficies de zinc en un sistema para limitar el uso de ortofosfato tanto como sea posible. Otro enfoque para mejorar el desempeño del pretratamiento en superficies de zinc es el uso de una composición de prelavado alcalino que contiene 5 a 400 ppm de iones hierro (III), un mínimo de 0,5 g/L de iones hidróxido (aproximadamente 12,5 pH), 0,0 a 4,0 g/L de iones cobalto, agentes formadores de complejos y opcionalmente una fuente de silicato en un tiempo de contacto de 2 a 60 segundos. En todos los casos, el prelavado sigue una etapa de limpieza alcalina con Parco Cleaner 1533, un limpiador con un medio de alto contenido de fosfato para tareas pesadas, como se describió por el fabricante, y ocurre antes de la etapa de pretratamiento. Esta secuencia es típica de un proceso de pretratamiento que utiliza un pre-lavado como se conoce en la técnica. En este enfoque, los mejores resultados se obtienen generalmente con la adición de cobalto al prelavado altamente alcalino que contiene hierro para superficies de zinc. El cobalto, un metal de transición, se enfrenta a un futuro incierto de acuerdo con REACH y, por tanto, puede no ser una solución preferida para la industria. Debido a la alcalinidad de la solución, los autores indican que el decapado de aluminio hace que el pre-lavado no sea adecuado para artículos y sustratos de aluminio. Sería conveniente desarrollar un sistema para mejorar la adhesión y el desempeño frente a la corrosión de los pretratamientos de óxido de zirconio sobre zinc que no contenga ortofosfato o cobalto y que pudiera usarse en procesos mediante el uso de artículos y sustratos de aluminio, permitiendo así una solución de tratamiento robusta para múltiples metales.

El documento de patente WO 2012/109339 A2 se refiere a métodos para mejorar el desempeño frente a la corrosión de recubrimientos de conversión de óxido de zirconio depositados sobre superficies que contienen zinc mediante el tratamiento previo de las superficies que contienen zinc con una composición que contiene cobalto y/o hierro antes del contacto con una composición de recubrimiento de conversión formadora de óxido de zirconio.

El documento de patente GB 1 042 108 A se refiere a recubrimientos adherentes resistentes a la corrosión sobre superficies de zinc o aleaciones de zinc que consisten predominantemente de zinc mediante el tratamiento de la superficie con una solución alcalina acuosa libre de cromatos que tiene un pH mayor de 11 y que comprende cationes de metales que no pueden existir en estado catiónico libre en la solución alcalina pero que forman complejos con un agente formador de complejos orgánico y están en solución.

El documento de patente GB 2 152 955 se refiere a un material chapado que se trata previamente con una solución acuosa alcalina con un pH de 11 o más la cual contiene iones de uno o más de los metales seleccionados del grupo que consiste en níquel, hierro, cobalto y manganeso y un agente formador de complejos en una cantidad suficiente para disolver dichos iones de metales.

El documento de patente US 3 929 514 A se refiere a una composición y un método para formar un recubrimiento protector sobre una superficie de metal de zinc. La composición de la invención comprende una solución acuosa de un compuesto inorgánico soluble en agua, un ion de metal y una sal de una alcanolamina.

El documento de patente US 2014/023882 A1 se refiere al campo de la fosfatación para el pretratamiento protector anticorrosivo de superficies de zinc y está dirigido al uso de soluciones de fosfatación de zinc en gran medida libres de níquel y cobalto.

El documento de patente WO 2013/033372 A1 se refiere a métodos para tratar un ensamble multimetálico que comprende una primera porción que comprende un sustrato de aluminio y una segunda porción que comprende un sustrato de metal que no es aluminio.

El documento de patente WO 01/12341 A1 se refiere a procesos para el tratamiento de conversión de fosfato de metales en donde dichos procesos emplean un baño de tratamiento de conversión de fosfato libre de iones níquel y producen un recubrimiento uniforme, fuertemente adherente a la pintura y altamente resistente a la corrosión después de la pintura sobre tales metales como láminas de acero, láminas de acero galvanizadas de zinc, aleaciones de aluminio y aleaciones de magnesio.

Resumen de la invención

La presente invención está dirigida a una composición de limpiador alcalina acuosa que comprende: un catión hierro en una cantidad de 100 ppm a 500 ppm en base al peso total de la composición, y un catión molibdeno en una cantidad de 10 ppm a 400 ppm en base al peso total de la composición; y un componente alcalino; en donde el pH de la composición alcalina acuosa es al menos 10, y la composición alcalina acuosa incluye no más de 50 ppm de fosfato en base al peso total de la composición.

La presente invención también está dirigida a un sistema de tratamiento para tratar sustratos de metal que comprende: (a) un catión hierro en una cantidad de 100 ppm a 500 ppm en base al peso total de la composición, y un catión molibdeno en una cantidad de 10 ppm a 400 ppm en base al peso total de la composición; y un componente alcalino; en donde el pH de la composición alcalina acuosa es al menos 10, y la composición alcalina acuosa incluye no más de 50 ppm de fosfato en base al peso total de la composición; y (b) una composición de pretratamiento para tratar al menos una porción del sustrato, que comprende un catión de metal del Grupo IVB.

La presente invención también está dirigida a un sistema de tratamiento para tratar sustratos de metal que comprende: (a) un catión hierro alcalino acuoso en una cantidad de 100 ppm a 500 ppm en base al peso total de la composición, y un catión molibdeno en una cantidad de 10 ppm a 400 ppm en base al peso total de la composición; y un componente alcalino; en donde el pH de la composición alcalina acuosa es al menos 10, y la composición alcalina acuosa incluye no más de 50 ppm de fosfato en base al peso total de la composición; y (b) una composición de pretratamiento para tratar al menos una porción del sustrato, que comprende un fosfato de metal.

También se describen sustratos tratados con los sistemas descritos en la presente descripción, en donde el sustrato incluye sustratos de metal, sustratos de aleaciones de metal y/o sustratos que se han metalizado.

Descripción detallada de la invención

Composición del limpiador alcalino

Como se indicó anteriormente, la presente invención está dirigida a una composición de limpiador alcalina acuosa que comprende, o en algunos casos consiste esencialmente de, o en algunos casos que consiste de, un catión hierro y un catión molibdeno, opcionalmente un catión cobalto, y un componente alcalino, en donde el pH de la composición

alcalina acuosa es al menos 10, y la composición alcalina acuosa comprende no más de 50 ppm de fosfato en base al peso total de la composición alcalina acuosa. Tal como se usa en la presente, el término "fosfato" se refiere al anión PO_4^{3-} e incluye ortofosfatos, pero excluye fosfonatos (definidos más abajo). Como se usa en la presente, el término "composición de limpiador" se refiere a una composición que comprende una fuente de alcalinidad, agentes formadores, quelantes y surfactantes, y opcionalmente antiespumantes, inhibidores de corrosión y solventes/portadores orgánicos distintos de agua y que se usa para tratar un sustrato de metal con el propósito de retirar aceites y otras suciedades de al menos una porción de una superficie del sustrato de metal antes de cualquier etapa de tratamiento subsecuente, tal como el contacto de la superficie del sustrato a limpiar con composición(es) de prelavado, composiciones(es) de pretratamiento, composición(es) de poslavado(s), y/o electrorrecubrimiento, recubrimiento en polvo o composiciones líquidas. Por el contrario a un limpiador, una composición de "prelavado" no incluye quelantes ni surfactantes y se usa para tratar una superficie de metal limpia, es decir, una superficie de sustrato que está sustancialmente, esencialmente, o completamente libre de aceites y otras suciedades.

De acuerdo con la presente invención, el catión hierro de la composición de limpiador puede comprender hierro (II) y/o hierro (III) y puede estar en forma de sal. Ejemplos de aniones adecuados no limitantes para formar una sal con el catión hierro incluyen nitrato, sulfato, acetato, cloruro, citrato, gluconato, sulfamato o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, el catión hierro está presente en la composición de limpiador alcalina acuosa, en una cantidad de al menos 100 ppm en base al peso total de la composición de limpiador alcalina, tal como al menos 250 ppm, y está presente en una cantidad de no más de 500 ppm en base al peso total de la composición de limpiador alcalina, tal como no más de 400 ppm, tal como no más de 300 ppm. El catión hierro está presente en la composición de limpiador alcalina acuosa en una cantidad de 100 ppm a 500 ppm en base al peso total de la composición de limpiador alcalina, tal como 100 ppm a 400 ppm, tal como 250 ppm a 300 ppm.

Como se mencionó anteriormente, de acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa comprende un catión molibdeno. El catión molibdeno puede estar presente en la composición de limpiador en forma de sal. Ejemplos de aniones adecuados no limitantes para formar una sal con el catión molibdeno incluyen ácido molibdico, molibdato de sodio, molibdato de amonio y sus combinaciones.

El molibdato puede sufrir reacciones de condensación cuando cambia el pH de la solución. Está bien establecido que el molibdato existe como unidades discretas MoO_4^{2-} en solución alcalina (pH 7-12). En el intervalo de pH de 6-7, las especies de molibdeno están presentes principalmente como molibdato protonado (es decir: HMoO_4^{1-}). Para intervalos de pH más ácidos (por ejemplo: pH de 3-5), el molibdato formará una mezcla de HMoO_4 y HMoO_4^{1-} que sufrirá múltiples reacciones de condensación a altas concentraciones (es decir, más de 10^{-3} M Mo^{6+}). A valores de pH menores de 3, la especie que se forma es octamolibdato (es decir: $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$) en soluciones concentradas. Por el contrario, en soluciones diluidas de molibdato (menos de 10^{-5} M Mo^{6+}) a un pH menor de 3, se formarán las especies monoméricas de molibdato protonado. Estas incluyen H_2MoO_4 o $\text{H}_3\text{MoO}_4^{1+}$. Dadas las diferencias en el grado de condensación de MoO_4^{2-} en dependencia de la concentración de Mo(VI) y del pH de la solución, no es sorprendente que el potencial de reducción del molibdato pueda ser variable. Por tanto, las especies que se depositan sobre un sustrato de metal pueden tener un intervalo de estados de oxidación. Sin embargo, el molibdeno se depositará en una oxidación reducida relativa MoO_4^{2-} , que tiene Mo presente en el estado de oxidación 6+.

De acuerdo con la presente invención, el catión molibdeno está presente en la composición de limpiador, en una cantidad de al menos 10 ppm en base al peso total de la composición alcalina, tal como al menos 50 ppm, tal como al menos 100 ppm, y está presente en una cantidad de no más de 400 ppm en base al peso total de la composición alcalina, tal como no más de 300 ppm, tal como no más de 200 ppm. De acuerdo con la presente invención, el catión molibdeno está presente en la composición alcalina, en una cantidad de 10 ppm a 400 en base al peso total de la composición alcalina, tal como 50 ppm a 300 ppm, tal como 100 ppm a 200 ppm.

Como se mencionó anteriormente, de acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa puede comprender un catión cobalto. El catión cobalto puede estar presente en la composición de limpiador en forma de sal. Ejemplos de aniones adecuados no limitantes para formar una sal con el catión cobalto incluyen nitrato, sulfato, acetato, cloruro, citrato, gluconato, sulfamato o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, el catión cobalto puede estar presente en la composición de limpiador alcalina acuosa, si está presente, en una cantidad de al menos 50 ppm en base al peso total de la composición de limpiador, tal como al menos 100 ppm, tal como al menos 250 ppm y, en algunos casos, pueden estar presentes en una cantidad de no más de 500 ppm en base al peso total de la composición de limpiador, tal como no más de 400 ppm, tal como no más de 300 ppm. De acuerdo con la presente invención, el catión cobalto puede estar presente en la composición de limpiador alcalina acuosa, si está presente, en una cantidad de 50 ppm a 500 ppm en base al peso total de la composición de limpiador, tal como 100 ppm a 400 ppm, tal como 250 ppm a 300 ppm.

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa comprende un componente alcalino. El componente alcalino no está limitado siempre que proporcione una fuente de iones hidróxido a la composición de limpiador alcalina acuosa. Por ejemplo, el componente alcalino puede ser hidróxido de sodio, hidróxido de potasio y compuestos similares, o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, el componente alcalino puede estar presente en la composición de limpiador alcalina acuosa en una cantidad suficiente para ajustar el pH de la composición de limpiador a al menos 10. De acuerdo con la presente invención, el pH de la composición de limpiador alcalina acuosa es al menos 10, tal como al menos 10,5, tal como al menos 11, tal como al menos 12, y en algunos casos, puede ser no más de 14, tal como no más de 12,5, tal como no más de 12. De acuerdo con la presente invención, el pH de la composición de limpiador alcalina acuosa puede ser 10 a 14, tal como 10,5 a 12,5, tal como 11 a 12.

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador puede comprender fosfonatos o ácidos fosfónicos, que se definen en la presente descripción como especies químicas que tienen al menos un enlace carbono fósforo y tres enlaces fósforo oxígeno. Estas especies pueden escribirse en la forma general como $R-PO_3X_2$ donde R presenta una especie con al menos un átomo de carbono conectado al átomo de fósforo y X representa hidrógeno o cationes de metal. Ejemplos de ácido fosfónico o fosfonatos no limitantes, donde R es una cadena de carbono incluyen: ácido metilfosfónico, ácido etilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido vinilfosfónico y ácido docosilfosfónico. Otros ejemplos no limitantes pueden tener ácido fosfónico o fosfonatos que incluyen heteroátomos distintos de fósforo unido al carbono, como ácido etridrónico (presente en Dequest 2010), ácido iminodi(metilfosfónico), *N,N*-Bis(fosfonometil)glicina, ácido *N*-(fosfonometil)iminodiacético, ácido nitrilotri(metilfosfónico) (presente en Dequest 2000) y ácido dietilentriaminopentaquis(metilfosfónico). Los ácidos fosfónicos o fosfonatos ilustrativos que son polidentados y no incluyen heteroátomos distintos de fósforo unido al carbono son ácido metilenbis(fosfónico), ácido metanotriiltris(fosfónico) y ácido metanotetrailtetraquis(fosfónico). Las propiedades de los ácidos fosfónicos o fosfonatos son altamente dependientes de la estructura molecular. Las propiedades no limitantes incluyen, pero no se limitan a, hidrofobicidad, hidrofiliidad y fortaleza de enlace a cationes de metal o superficies de sustrato. Sin desear estar unido por teoría, cuando se adicionan ácidos fosfónicos o fosfonatos a la composición alcalina de limpieza de la presente invención, no se esperaría que todos los fosfonatos produjeran resultados idénticos. Por ejemplo, fosfonatos monodentados (por ejemplo: $CH_3CH_2CH_2CH_2PO_3^{2-}$) no se espera que se unan tan fuertemente a la superficie del sustrato o a los cationes de metal en solución como los fosfonatos polidentados (por ejemplo: etridonato, el cual es bidentado). La mayor fortaleza de enlace de los fosfonatos polidentados puede estabilizar mejor los iones de metal en solución o modificar la velocidad de decapado de un sustrato. Además, no se espera que todos los fosfonatos polidentados suministren similar desempeño ya que se espera que el tamaño del anillo del quelato formado cambie la estabilidad de los complejos de iones de metal-fosfonato formados en solución. Por ejemplo, el etridonato formará un anillo de seis miembros con el centro de metal en comparación con el iminodi(metilfosfonato), que formará un anillo de ocho miembros con iones de metal en solución. Es probable que la primera especie sea más estable que la segunda dada la diferencia en el tamaño de los anillos, ya que los anillos de 6-miembros son termodinámicamente más favorecidos que los anillos de ocho miembros. Estas propiedades descritas anteriormente no pretenden ser exhaustivas, sino más bien ilustrativas de que un experto en la técnica no esperaría un desempeño idéntico de ningún ácido fosfónico o fosfonato.

Los fosfonatos o ácidos fosfónicos pueden caracterizarse por la relación de fósforo a carbono la cual se define en la presente descripción como la "relación P-C" y es el por ciento atómico total de fósforo en un fosfonato dividido por el por ciento atómico total de carbono en una molécula determinada. Por ejemplo, el ácido docosilfosfónico tiene una relación P-C de 0,12. El etridonato tiene una relación P-C de 2,58. Una de las propiedades que describe la relación P-C es la hidrofiliidad, donde relaciones P-C más bajas indican ácidos fosfónicos más hidrófobos. De acuerdo con la presente invención, la relación P-C para el fosfonato en la composición alcalina de limpieza puede ser al menos 0,10, tal como al menos 0,20, tal como al menos 0,30, tal como al menos 0,40, y en algunos casos puede no ser más de 3,20, tal como no más de 5,25, tal como no más de 7,75, tal como no más de 10,3. De acuerdo con la presente invención, la relación P-C puede ser de 0,10 a 10,3, tal como de 0,20 a 7,75, tal como 0,30 a 5,25, tal como 0,40 a 3,20.

Como se indicó anteriormente, de acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador comprende no más de 50 ppm de fosfato en base al peso total de la composición alcalina acuosa. En algunos casos, de acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador y/o las capas depositadas a partir de la misma pueden estar sustancialmente libres, o en algunos casos pueden estar esencialmente libres, o en algunos casos pueden estar completamente libres, de uno o más de fosfatos. Una composición de limpiador y/o capas depositadas a partir de la misma que esta sustancialmente libres de fosfato significa que el fosfato no se adiciona intencionalmente, pero puede estar presente en cantidades traza, tal como debido a impurezas o contaminación inevitable del ambiente, fuentes de agua municipales y similares. En otras palabras, la cantidad de material es tan pequeña que este no afecta las propiedades de la composición; esto puede incluir además que el fosfato no está presente en las composiciones de limpiador y/o capas depositadas a partir de las mismas, en un nivel tal que causen una carga al ambiente. El término "sustancialmente libre" significa que las composiciones de limpiador y/o capas depositadas a partir de las mismas contienen menos de 25 ppm de cualquier fosfato en base al peso total de la composición de limpiador o la capa, respectivamente, si existe alguno. El término "esencialmente libre" significa que las composiciones de limpiador y/o las capas que las comprenden contienen menos de 10 ppm de cualquier fosfato. El término "completamente libre" significa que las composiciones de limpiador y/o capas que las comprende contienen menos de 1 ppb de cualquier fosfato.

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa también puede comprender además un quelante. El quelante puede comprender, por ejemplo, carboxilatos tales como tartratos, citratos o

gluconatos, complejos a base de acetato tales como acetato de metilglicina, etilendiaminotetraacetato o nitrilotriacetato, fosfatos tales como trifosfato de pentasodio o pirofosfato de tetrapotasio, fosfonatos, policarboxilatos, los ácidos, ésteres o sales de cualquiera de los antes mencionados, o sus combinaciones. El quelante puede estar presente en la composición de limpiador alcalina acuosa en una cantidad de al menos 10 ppm, tal como al menos 50 ppm, tal como al menos 100 ppm, y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de no más de 10 000 ppm, tal como no más de 5000 ppm, tal como no más de 2500 ppm, en base al peso total de la composición de limpiador. El quelante puede estar presente en la composición de limpiador alcalina acuosa en una cantidad de 10 ppm a 10 000 ppm, tal como de 50 ppm a 5000 ppm, tal como de 100 ppm a 2500 ppm, en base al peso total de la composición.

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa puede comprender además un agente oxidante. El agente oxidante puede comprender, por ejemplo, peróxidos, persulfatos, percloratos, hipoclorito, nitrito, oxígeno burbujeado, bromatos, peroxibenzoatos, ozono, nitrobenzeno sulfonato de sodio o sus combinaciones. El agente oxidante puede estar presente en la composición de limpiador alcalina acuosa en una cantidad de al menos 10 ppm, tal como al menos 50 ppm, tal como al menos 100 ppm, y en algunos casos, puede estar presente en una cantidad de no más de 5000 ppm, tal como no más de 2500 ppm, tal como no más de 1000 ppm, en base a peso total de la composición de limpiador. El agente oxidante puede estar presente en la composición de limpiador alcalina acuosa en una cantidad de 10 ppm a 5000 ppm, tal como 50 ppm a 2500 ppm, tal como 100 ppm a 1000 ppm, en base al peso total de la composición.

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa también puede comprender además un surfactante. El surfactante puede ser aniónico, no iónico, catiónico o anfótero. El surfactante puede comprender, por ejemplo, etoxilatos de alcohol (tales como Tomadol-1- *n* o Tomadol 91-6 disponible de Evonik Industries o SEACO 9AE disponible de Sea-Land Chemical Company), fenoletoxilatos de alquilo (tales como MakonNF-12 disponible de Surfachem), sulfonatos de alquildifenilo (tales como Dowfax 2A1 disponible de The Dow Chemical Company), sulfatos (tales como Niaproof 08 disponible de Niacet), ésteres de fosfato (tales como Triton H-66 disponible de The Dow Chemical Company), éteres (tales como Triton DF20 disponible de The Dow Chemical Company), polímeros de anhídrido de estireno maleico (SMA), sultainas de alquilo (tales como Mirataine ASC y Mirataine CBS disponibles de Rhodia), o sus combinaciones. El surfactante puede estar presente en la composición alcalina acuosa en una cantidad de al menos 25 ppm en base al peso total de la composición alcalina, tal como al menos 100 ppm, tal como al menos 200 ppm, tal como al menos 500 ppm, y en algunos casos, puede estar presente en una cantidad de no más de 10 000 ppm en base al peso total de la composición alcalina, tal como no más de 5000 ppm, tal como no más de 3000 ppm, tal como no más de 2000 ppm. El surfactante puede estar presente en la composición alcalina acuosa en una cantidad de 25 ppm a 10 000 ppm en base al peso total de la composición alcalina, tal como de 100 ppm a 5000 ppm, tal como de 200 ppm a 3000 ppm, tal como de 500 ppm a 2000 ppm, .

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina también puede comprender opcionalmente un inhibidor de la corrosión, tal como un inhibidor de la corrosión para evitar la oxidación instantánea de sustratos de acero procesados a través de una línea de tratamiento. El inhibidor de la corrosión puede comprender, por ejemplo, nitrito de sodio, Hostacor 2098, Halox 515, aminas o sus combinaciones. De acuerdo con la presente invención, el inhibidor de la corrosión puede estar presente en la composición de limpiador, si acaso, en una cantidad de al menos 10 ppm en base al peso total de la composición de limpiador, tal como al menos 25 ppm, tal como al menos 75 ppm, y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de no más de 10 000 ppm en base al peso total de la composición de limpiador, tal como no más de 5000 ppm, tal como no más de 1500 ppm, tal como no más de 1000 ppm. De acuerdo con la presente invención, el inhibidor de la corrosión puede estar presente en la composición de limpiador, si acaso, en una cantidad de 10 ppm a 10 000 ppm en base al peso total de la composición de limpiador, tal como de 25 ppm a 5000 ppm, tal como 75 ppm a 1500 ppm, tal como 100 ppm a 1000 ppm.

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa puede comprender además una especie depositable. Las especies depositables pueden comprender, por ejemplo, silicato, silanos, ácidos fosfónicos, anhídridos o sus combinaciones. Las especies depositables pueden estar presentes en la composición de limpiador alcalina acuosa en una cantidad de al menos 25 ppm, tal como al menos 50 ppm, tal como al menos 100 ppm, y en algunos casos, pueden estar presentes en una cantidad de no más de 5000 ppm, tal como no más de 2500 ppm, tal como no más de 1000 ppm, en base al peso total de la composición. Las especies depositables pueden estar presentes en la composición alcalina acuosa en una cantidad de 25 ppm a 5000 ppm, tal como de 50 ppm a 2500 ppm, tal como de 100 ppm a 1000 ppm, en base al peso total de la composición.

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa puede comprender además un antiespumante. Los antiespumantes adecuados incluyen, por ejemplo, BYK-011, BYK-20, BYK-32 y BYK 34, disponibles comercialmente de BYK-Chemie GmbH, Drewplus L-419, disponible comercialmente de Ashland, y FOAM BAN HV-820G, disponible de Munzing Chemie GmbH. El antiespumante puede estar presente en la composición alcalina acuosa en una cantidad de al menos 100 ppm, tal como al menos 250 ppm, tal como al menos 500 ppm, y en algunos casos, puede estar presente en una cantidad de no más de 10 000 ppm, tal como no más de 5000 ppm, tal como no más de 2500 ppm, en base al peso total de la composición. El antiespumante puede estar presente en la composición alcalina acuosa en una cantidad de 100 ppm a 10 000 ppm, tal como 250 ppm a 5000 ppm, tal como 500 ppm a 2500 ppm, en base al peso total de la composición.

De acuerdo con la presente invención, la composición alcalina acuosa puede comprender un medio acuoso y opcionalmente puede contener otros materiales tales como auxiliares usados convencionalmente en la técnica de las composiciones de limpiador. En el medio acuoso, pueden estar presentes solventes orgánicos dispersables en agua, por ejemplo, alcoholes con hasta aproximadamente 8 átomos de carbono tales como metanol, isopropanol y similares; o éteres de glicol tales como los éteres monoalquílicos de etilenglicol, dietilenglicol o propilenglicol, y similares. Cuando están presentes, los solventes orgánicos dispersables en agua se usan, típicamente, en cantidades de hasta aproximadamente dos por ciento en volumen, en base al volumen total de medio acuoso.

Sistemas de tratamiento

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa descrita anteriormente puede ser parte de un sistema de tratamiento para tratar un sustrato de metal. El sistema de tratamiento puede comprender, o en algunos casos consistir esencialmente de, o en algunos casos consistir de, la composición alcalina acuosa para tratar una porción del sustrato, como se describió anteriormente, y una composición de pretratamiento para tratar al menos una porción del sustrato tratado con la composición alcalina acuosa.

Por ejemplo, el sistema de tratamiento puede comprender, o en algunos casos consistir de, o en algunos casos consistir esencialmente de: a) una composición de limpiador alcalina acuosa que comprende, o en algunos casos, que consiste esencialmente de, o en algunos casos, que consiste de, un catión hierro y un catión molibdeno, opcionalmente un catión cobalto y un componente alcalino, en donde el pH de la composición de limpiador alcalina acuosa es al menos 10, y la composición de limpiador alcalina acuosa comprende no más de 50 ppm de fosfato en base al peso total de la composición de limpiador alcalina acuosa; y b) una composición de pretratamiento de metal del Grupo IVB para tratar al menos una porción del sustrato, que comprende, o en algunos casos, que consiste esencialmente de, o en algunos casos, que consiste de, un catión de metal del Grupo IVB, descrito en mayor detalle más abajo.

Alternativamente, por ejemplo, el sistema de tratamiento para tratar sustratos de meta puede comprender, o en algunos casos consistir de, o en algunos casos consistir esencialmente de: a) una composición alcalina acuosa de limpieza que comprende, o en algunos casos, que consiste esencialmente de, o en algunos casos, que consiste de catión hierro y un catión molibdeno, opcionalmente un catión cobalto, y un componente alcalino, en donde el pH de la composición alcalina acuosa es al menos 10, y la composición alcalina acuosa comprende no más de 50 ppm de fosfato en base al peso total de la composición alcalina acuosa; b) opcionalmente, un lavado activador para tratar al menos una porción de un sustrato; y c) una composición de pretratamiento de fosfato de metal para tratar al menos una porción del sustrato. De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de fosfato de metal puede comprender, por ejemplo, un ion zinc y/o un ion hierro y un ion fosfato.

De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa del sistema de tratamiento puede ser como se describió anteriormente y puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de una variedad de técnicas conocidas, tales como sumersión o inmersión, aspersión, aspersión intermitente, sumersión seguida de aspersión, aspersión seguida de sumersión, cepillado, o recubrimiento por rodillo. De acuerdo con la presente invención, la composición de limpiador alcalina acuosa cuando se aplica al sustrato de metal puede estar a una temperatura que varía de 10 °C a 90 °C, tal como de 25 °C a 75 °C. Por ejemplo, el contacto con el sustrato puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o sala. El tiempo de contacto es frecuentemente al menos 60 segundos, tal como al menos 90 segundos, tal como al menos 120 segundos. De acuerdo con la presente invención, el tiempo de contacto es frecuentemente 60 segundos a 120 segundos, tal como 75 segundos a 100 segundos.

Como se mencionó anteriormente, de acuerdo con la presente invención, el sistema de tratamiento también puede comprender una composición de pretratamiento. Como se usa en la presente descripción, el término "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que, al entrar en contacto con un sustrato, reacciona con la superficie del sustrato y la altera químicamente y se une a ella para formar una capa protectora. Por ejemplo, la composición de pretratamiento del sistema de tratamiento puede ser una composición de pretratamiento de fosfato de metal o una composición de pretratamiento del Grupo IVB tal como aquellas que se describen más abajo.

Composición de pretratamiento de fosfato de metal

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento puede ser una composición de pretratamiento de fosfato de metal que comprende un ión de metal y un ión fosfato. Como se usa en la presente, el término "composición de pretratamiento de fosfato de metal" se refiere a una composición que comprende fosfatos de zinc, hierro, y/u otros metales divalentes, conocidos en la técnica que, al entrar en contacto con un sustrato, reacciona con la superficie del sustrato y la altera químicamente y se une a ella para formar una capa protectora.

De acuerdo con la presente invención, el ion metal de la composición de pretratamiento de fosfato de metal puede ser zinc y el contenido de ion zinc de la composición de pretratamiento puede ser, si está presente, al menos 500 ppm, tal como al menos 800 ppm, y en algunos casos, puede ser no más de 1500 ppm, tal como no más de 1200 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento. De acuerdo con la presente invención, el contenido de iones de zinc de la composición de pretratamiento puede ser, si está presente, 500 ppm a 1500 ppm, tal como al menos 800 ppm a 1200 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento. La fuente de ion zinc puede ser fuentes

de ion zinc convencionales, tales como nitrato de zinc, óxido de zinc, carbonato de zinc, metal de zinc y similares.

De acuerdo con la presente invención, el ion de metal de la composición de pretratamiento de fosfato de metal puede ser hierro y el contenido de ion hierro de la composición de pretratamiento puede ser, si está presente, al menos 5 ppm, tal como al menos 8 ppm, tal como al menos 10 ppm, y en algunos casos, puede ser no más de 550 ppm, tal como no más de 250 ppm, tal como no más de 100 ppm en base al peso total de la composición de pretratamiento. De acuerdo con la presente invención, el contenido de zinc de la composición de pretratamiento puede ser, si está presente, de 5 ppm a 550 ppm, tal como 8 ppm a 250 ppm, tal como 10 ppm a 100 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, el contenido de fosfato de la composición de pretratamiento puede ser de al menos 8000 ppm, tal como al menos 12 000 ppm, y en algunos casos puede no ser más de 20 000 ppm, tal como no más de 14 000 ppm en base al peso total de la composición de pretratamiento. De acuerdo con la presente invención, el contenido de fosfato de la composición de pretratamiento puede ser 8000 ppm a 20 000 ppm, tal como de 12 000 ppm a 14 000 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento. La fuente de ion fosfato puede ser ácido fosfórico, fosfato de monosodio, fosfato de disodio y similares.

De acuerdo con la presente invención, además de los cationes descritos anteriormente, la composición de pretratamiento de fosfato de metal también puede contener iones sodio, potasio y/o amonio para ajustar el ácido libre y/o el ácido total. El ácido libre y el ácido total pueden determinarse como se describió en los ejemplos más abajo. De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de fosfato de metal puede tener un índice de ácido libre de 0,1 puntos a 2 puntos, tal como 0,5 puntos a 1,5 puntos, tal como 0,7 puntos a 1,1 puntos. De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de fosfato de metal puede tener un índice de acidez total de 5 puntos a 40 puntos, tal como 7,5 puntos a 10,5 puntos, tal como 10 puntos a 30 puntos, tal como 15 puntos a 24 puntos.

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de fosfato de metal puede tener un pH de 3,0 a 6,5, tal como 3,0 a 4,0, tal como 4,5 a 6,0.

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de fosfato de metal comprende además un acelerador. El acelerador puede estar presente en una cantidad suficiente para acelerar la formación del recubrimiento con fosfato de metal y puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 500 ppm, tal como al menos 1000 ppm, tal como al menos 2500 ppm, y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de no más de 20 000 ppm, tal como no más de 10 000 ppm, tal como no más de 5000 ppm en base al peso total de la composición de recubrimiento. De acuerdo con la presente invención, el acelerador puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 500 ppm a 20 000 ppm, tal como de 1000 ppm a 10 000 ppm, tal como de 2500 ppm a 5000 ppm en base al peso total de la composición de pretratamiento. Los aceleradores útiles pueden incluir oximas tales como oxima de acetaldehído y acetoxima, nitritos tales como nitrito de sodio y nitrito de amonio, peróxidos tales como peróxido de hidrógeno, cloratos, tales como clorato de sodio, o sulfonatos, tales como nitrobenzeno sulfonato de sodio o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de fosfato de metal también puede comprender iones fluoruro (libres), iones nitrato y diversos iones de metales, tales como iones níquel, iones cobalto, iones calcio, iones magnesio, iones manganeso, iones hierro, iones cobre, y similares.

El fluoruro presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal puede suministrarse como fluoruros de amonio y metales alcalinos, fluoruros ácidos, fluorobóricos, fluorosilícicos y/u otros fluoruros inorgánicos. Los ejemplos no exclusivos de fluoruro incluyen: fluoruro de zinc, fluoruro de zinc y aluminio, fluoruro de níquel, fluoruro de amonio, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio y ácido fluorhídrico, así como también otros materiales similares conocidos para los expertos en la técnica.

El fluoruro presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal que no está unido a iones de metales o iones hidrógeno, definido en la presente descripción como "fluoruro libre," puede medirse como un parámetro de operación en el baño de fosfato de metal mediante el uso de un medidor de mesa Orion Dual Star Dual Channel equipado con un electrodo selectivo a iones fluoruro ("ISE") disponible de Thermoscientific, el Electrodo Combinado Selectivo a Iones Fluoruro symphony® suministrado por VWR International o electrodos similares. Véase, por ejemplo, Light y Cappuccino, *Determination of fluoride in toothpaste using an ion-selective electrode*, J. Chem. Educ., 52:4, 247-250, abril de 1975. El ISE de fluoruro puede estandarizarse sumergiendo el electrodo en soluciones de concentración conocida de fluoruro y registrando la lectura en milivoltios, y después trazar estas lecturas en milivoltios en un gráfico logarítmico. Después puede compararse la lectura en milivoltios de una muestra desconocida con este gráfico de calibración y determinar la concentración de fluoruro. Alternativamente, el ISE de fluoruro puede usarse con un medidor que realizará los cálculos de calibración internamente y, por lo tanto, después de la calibración, la concentración de la muestra desconocida puede leerse directamente.

El ion fluoruro es un pequeño ion negativo con una alta densidad de carga, por lo que en solución acuosa frecuentemente forma complejos con iones de metal que tienen una alta densidad de carga positiva o con iones de

hidrógeno. Los aniones fluoruro en solución que están unidos iónica o covalentemente a cationes de metal o iones de hidrógeno se definen en la presente descripción como “fluoruro unido.” Los iones fluoruro así en complejos no pueden medirse con el ISE de fluoruro a menos que la solución en la que están presentes se mezcle con un tampón de ajuste de fuerza iónica (por ejemplo: anión citrato o EDTA) que libere los iones de fluoruro de dichos complejos. En ese punto, (todos ellos) los iones fluoruro pueden medirse mediante el ISE de fluoruro, y la medición se conoce como “fluoruro total”. Alternativamente, el fluoruro total puede calcularse mediante comparación del peso del fluoruro suministrado en la composición de pretratamiento de fosfato de metal con el peso total de la composición de pretratamiento.

El fluoruro libre puede estar presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal en una cantidad de al menos 100 ppm, tal como al menos 150 ppm, al menos 200 ppm y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de no más de 2000 ppm, tal como no más de 1000 ppm, tal como no más de 500 y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de 100 ppm a 3000 ppm, tal como 150 ppm a 1000 ppm, tal como 200 a 500 ppm de fluoruro libre en base al peso total de la composición de pretratamiento.

El fluoruro total puede estar presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal en una cantidad de al menos 200 ppm, tal como al menos 300 ppm, tal como al menos 400 ppm y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de no más de 2500 ppm, tal como no más de 1750 ppm, tal como no más de 1250 ppm y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de 200 ppm a 2500 ppm, tal como 300 ppm a 1750 ppm, tal como 400 ppm a 1250 ppm de fluoruro total en base al peso total de la composición de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, el ion nitrato puede estar presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal en una cantidad de al menos 1000 ppm, tal como al menos 2000 ppm, y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de no más de 10 000 ppm, tal como no más de 5000 ppm, y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de 1000 ppm a 10 000 ppm tal como 2000 ppm a 5000 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, el ion calcio puede estar presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal en una cantidad de al menos 100 ppm, tal como al menos 500 ppm, y en algunos casos, no más de 4000 ppm, tal como no más de 2500 ppm, y en algunos casos puede estar presente en una cantidad de 100 ppm a 4000 ppm, tal como 500 ppm a 2500 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, el ion manganeso puede estar presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal en una cantidad de al menos 100 ppm, tal como al menos 200 ppm, tal como al menos 500 ppm, y en algunos casos no más de 1500 ppm, tal como no más de 1000 ppm, tal como no más de 800 ppm, y en algunos casos, en una cantidad de 100 ppm a 1500 ppm, tal como de 200 ppm a 1000 ppm, tal como 500 ppm a 800 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, el ion hierro puede estar presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal en una cantidad de al menos 5 ppm, tal como al menos 10 ppm, tal como al menos 50 ppm y, en algunos casos, no más de 500 ppm, tal como no más de 300 ppm, y en algunos casos, puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 5 ppm a 500 ppm, tal como 5 ppm a 20 ppm, tal como 50 ppm a 300 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, el ion cobre puede estar presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal en una cantidad de al menos 1 ppm, tal como al menos 3 ppm, y en algunos casos, no más de 30 ppm, tal como no más de 15 ppm, y en algunos casos, puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 1 ppm a 30 ppm, tal como 3 ppm a 15 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, el ion níquel puede estar presente en la composición de pretratamiento de fosfato de metal en una cantidad de al menos 100 ppm, tal como al menos 200 ppm, tal como al menos 300 ppm, y en algunos casos, puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de no más de 1800 ppm, tal como no más de 1200 ppm, tal como no más de 800 ppm, y en algunos casos, puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 100 ppm a 1800 ppm, tal como 200 ppm a 1200 ppm, tal como 300 ppm a 800 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de fosfato de metal puede estar sustancialmente libre, o en algunos casos, esencialmente libre, o en algunos casos, completamente libre, de níquel. Como se usa en la presente, el término “sustancialmente libre”, cuando se usa con respecto a la ausencia de níquel, significa que el níquel, si está presente en el baño que contiene la composición de pretratamiento, la composición de pretratamiento y/o las capas formadas a partir de, y que comprenden la misma y, si está presente, solo está presente en una cantidad traza de 5 ppm o menos, en base al peso total de la composición o capa(s), como pueda ser el caso, y se excluye todo níquel derivado del arrastre y/o disolución del sustrato y equipamiento. Como se usa en la presente, el término “esencialmente libre”, cuando se usa con respecto a la ausencia de níquel, significa que el níquel, si está presente en el baño que contiene la composición de pretratamiento, la composición de pretratamiento y/o las capas formadas a partir de, y que comprenden la misma y, si está presente, solo está presente en una cantidad traza de 1

ppm o menos, en base al peso total de la composición o capa(s), como pueda ser el caso, y se excluye el níquel derivado del arrastre y/o disolución del sustrato y equipamiento. Como se usa en la presente, el término "completamente libre", cuando se usa con respecto a la ausencia de níquel, significa que el níquel está ausente del baño que contiene la composición de pretratamiento, la composición de pretratamiento y/o las capas formadas a partir de, y que comprenden el mismo (es decir, el baño que contiene la composición de pretratamiento, la composición de pretratamiento y/o las capas formadas a partir de, y que comprenden el mismo contienen 0 ppm de níquel, y se excluye el níquel derivado del arrastre y/o disolución del sustrato y equipamiento.

La composición de pretratamiento de fosfato de metal puede aplicarse al sustrato mediante aplicación por pulverización o inmersión del sustrato en un baño de fosfato ácido que comprende dicha composición de pretratamiento a una temperatura que varía típicamente de 25 °C a 75 °C típicamente por 1 a 3 minutos, tal como por 1 minuto a 2 minutos, tal como 1 minuto a 90 segundos. El recubrimiento que resulta sobre el sustrato seguidamente al contacto del sustrato con la composición de pretratamiento de fosfato de metal puede tener un grosor de 0,25 µm a 8 µm y un peso de recubrimiento de 753,47 mg/m² a 8611,13 mg/m² (70 mg/pie² a 800 mg/pie²).

Se ha descubierto sorprendentemente que la limpieza de un sustrato con la composición de limpiador alcalina de la presente invención seguida de un pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de metal produce un sustrato que tiene una energía de fractura significativamente mayor con relación a un sustrato limpiado con una composición de limpieza que no incluye hierro y/o cobalto seguido de pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de metal, tal como, por ejemplo, un sustrato que tiene una energía de fractura de al menos 1000 J/m², tal como al menos 1500 J/m², tal como al menos 2000 J/m², como se probó de acuerdo con el protocolo establecido en los ejemplos. De acuerdo con la presente invención, la limpieza de un sustrato con la composición de limpiador alcalina de la presente invención seguida del pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de metal produce un sustrato que tiene al menos un aumento de 2X en la energía de fractura con relación a un sustrato limpiado con una composición de limpiador que no incluye hierro y/o cobalto seguido de un pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de metal, tal como un aumento de al menos 5X la energía de fractura, tal como un aumento de al menos 10X la energía de fractura, como se probó de acuerdo con el protocolo establecido en los ejemplos.

Además, se ha descubierto sorprendentemente que, en ausencia de iones fosfato, el hierro se depositará como hierro metálico en la superficie de los metales a partir de una composición de limpiador alcalina de la presente invención. La técnica anterior en esta área sugirió que la deposición de fosfato de hierro a partir de una composición de limpieza es crítica para mejorar el desempeño del pretratamiento. En un sistema el cual no contiene ortofosfato o PO₄³⁻, no se puede formar fosfato de hierro. El hierro metálico depositado conlleva mejoras en la protección contra la corrosión, como lo indican las reducciones en la propagación del corte y los beneficios de adhesión en términos de pérdida reducida de pintura en pruebas de adhesión de entrecruzamiento seco y húmedo o aumento de la energía de fractura de las pruebas de adhesión de desprendimiento en T, como se probó de acuerdo con el protocolo establecido en los ejemplos.

Además, se ha descubierto sorprendentemente que la limpieza de un sustrato con la composición de limpiador alcalina de la presente invención seguida de un pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de metal libre de níquel produce un sustrato que tiene un desempeño frente a la corrosión comparable al de una composición de pretratamiento de fosfato de metal que contiene níquel tratada con una composición convencional de limpiador (es decir, una composición de limpiador que no incluye hierro y/o cobalto), como se probó de acuerdo con el protocolo establecido en los ejemplos.

Además, se ha descubierto sorprendentemente que la limpieza de un sustrato con la composición de limpiador alcalina de la presente invención seguida de un pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de hierro produce un sustrato que tiene un desempeño frente a la corrosión que aumenta significativamente con relación a un sustrato limpiado con una composición de limpieza que no incluye hierro y/o cobalto y después es seguido por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de hierro. De acuerdo con la presente invención, un sustrato con la composición de limpiador alcalina de la presente invención seguido de un pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de hierro produce un sustrato que tiene una propagación promedio del corte de no más de 4,5 mm, tal como no más de 4 mm, como se probó de acuerdo con el protocolo establecido en los ejemplos. Según la presente invención, la limpieza de un sustrato con la composición limpiadora alcalina de la presente invención seguida del pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de metal produce un sustrato que tiene al menos una disminución de 50 % en la propagación del corte con relación a un sustrato limpiado con una composición limpiadora que no incluye hierro y/o cobalto seguido de un pretratamiento con una composición de pretratamiento de fosfato de metal, tal como al menos una disminución de 55 %, tal como al menos una disminución de 60 %, tal como al menos una disminución de 65 %, tal como al menos una disminución de 70 %, como se probó de acuerdo con el protocolo establecido en los ejemplos.

Además, se ha descubierto sorprendentemente que la energía de fractura puede cambiar significativamente en base a la identidad de los fosfonatos, bifosfonatos, polifosfonatos y/o ácidos fosfónicos usados en la composición de limpiador. Algunos de los limpiadores producidos con combinaciones de las moléculas mencionadas anteriormente mostraron grandes mejoras en la energía de fractura en composiciones de limpiadores que contienen hierro y cobalto,

de acuerdo con el protocolo establecido en los ejemplos. Se encontró que las moléculas que contienen una relación P-C en los intervalos descritos en la presente descripción son especialmente efectivas para crear el aumento en la energía de fractura.

5 Composición de pretratamiento del grupo IVB

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de la presente invención puede ser una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB que comprende un catión de metal del Grupo IVB. Por ejemplo, el catión de metal del Grupo IVB usado en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB puede ser un compuesto de zirconio, titanio, hafnio, escandio o una mezcla de los mismos. Los compuestos de zirconio adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido hexafluorozircónico, sales de metales alcalinos y de amonio de los mismos, carbonato de zirconio amonio, nitrato de zirconio, sulfato de zirconio, carboxilatos de zirconio e hidroxycarboxilatos de zirconio tales como acetato de zirconio, oxalato de zirconio, glicolato de zirconio amonio, lactato de zirconio amonio, citrato de zirconio amonio y mezclas de los mismos. Los compuestos adecuados de titanio incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorotitanico y sus sales. Un compuesto adecuado de hafnio incluye, pero no se limita a, nitrato de hafnio.

De acuerdo con la presente invención, el catión de metal del Grupo IVB puede estar presente en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB en una cantidad total de al menos 20 ppm de metal en base al peso total de la composición de pretratamiento, tal como al menos 50 ppm, o, en algunos casos, al menos 70 ppm, y en algunos casos, pueden estar presentes en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB en una cantidad total de no más de 1000 ppm de metal en base al peso total de la composición de pretratamiento, tal como no más de 600 ppm de metal, como no más de 300 ppm de metal. De acuerdo con la presente invención, el catión de metal del Grupo IVB puede estar presente en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB en una cantidad total de 20 ppm de metal a 1000 ppm de metal en base al peso total de la composición de pretratamiento, tal como 50 ppm de metal a 600 ppm de metal, tal como 70 ppm de metal a 300 ppm de metal. Como se usa en la presente, el término "cantidad total", cuando se usa con respecto a la cantidad de metal del Grupo IVB, significa la suma de todos los metales del Grupo IV presentes en la composición de pretratamiento de metal del Grupo IVB.

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB también puede comprender un ión electropositivo de metal. Como se usa en la presente, el término "ión metálico electropositivo" se refiere a iones de metal que se reducirán por el sustrato de metal que se trata cuando la solución de pretratamiento contacta la superficie del sustrato metálico. Como se apreciará por un experto en la técnica, la tendencia de las especies químicas a reducirse se denomina potencial de reducción, se expresa en voltios y se mide con relación a un electrodo de hidrógeno estándar, al cual se asigna arbitrariamente un potencial de reducción de cero. El potencial de reducción para varios elementos se establece en la Tabla 1 más abajo (de acuerdo con la CRC 82^{da} Edición, 2001-2002). Un elemento o ion se reduce con más facilidad que otro elemento o ion si este tiene un valor de tensión, E*, en la siguiente tabla, que es más positivo que el de los elementos o iones con los cuales este se compara.

Tabla 1.

Elemento	Reacción de reducción de media celda	Tensión, E*
Potasio	$K^+ + e \longrightarrow K$	-2,93
Calcio	$Ca^{2+} + 2e \longrightarrow Ca$	-2,87
Sodio	$Na^+ + e \longrightarrow Na$	-2,71
Magnesio	$Mg^{2+} + 2e \longrightarrow Mg$	-2,37
Aluminio	$Al^{3+} + 3e \longrightarrow Al$	-1,66
Zinc	$Zn^{2+} + 2e \longrightarrow Zn$	-0,76
Hierro	$Fe^{2+} + 2e \longrightarrow Fe$	-0,45
Níquel	$Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$	-0,26
Estaño	$Sn^{2+} + 2e \longrightarrow Sn$	-0,14
Plomo	$Pb^{2+} + 2e \longrightarrow Pb$	-0,13
Hidrógeno	$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$	-0,00
Cobre	$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$	0,34
Mercurio	$Hg_2^{2+} + 2e \longrightarrow 2Hg$	0,80
Plata	$Ag^+ + e \longrightarrow Ag$	0,80
Oro	$Au^{3+} + 3e \longrightarrow Au$	1,50

Por lo tanto, como será evidente, cuando el sustrato de metal comprende uno de los materiales enumerados anteriormente, tales como acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con metal de zinc, compuestos de zinc o aleaciones de zinc, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado, acero

chapado con aleación de zinc, aleaciones de aluminio, acero chapado con aluminio, acero chapado con aleación de aluminio, magnesio y aleaciones de magnesio, los iones electropositivos de metales adecuados para deposición incluyen, por ejemplo, níquel, cobre, plata y oro, así como mezclas de los mismos.

De acuerdo con la presente invención cuando el ion electropositivo de metal comprende cobre, los compuestos tanto solubles como insolubles pueden servir como la fuente de cobre en las composiciones de pretratamiento. Por ejemplo, la fuente de suministro de iones cobre en la composición de pretratamiento puede ser un compuesto de cobre soluble en agua. Los ejemplos específicos de tales compuestos incluyen, pero no se limitan a, sulfato de cobre, nitrato de cobre, tiocianato de cobre, tetrahidrato de etilendiaminotetraacetato de cobre disodio, bromuro de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloruro de cobre, fluoruro de cobre, gluconato de cobre, citrato de cobre, lauroil sarcosinato de cobre, lactato de cobre, oxalato de cobre, tartrato de cobre, malato de cobre, succinato de cobre, malonato de cobre, maleato de cobre, benzoato de cobre, salicilato de cobre, complejos de cobre con aminoácidos, fumarato de cobre, glicerofosfato de cobre, clorofilina de sodio cobre, fluorosilicato de cobre, fluoroborato de cobre y yodato de cobre, así como también sales de cobre de ácidos carboxílicos tales como de la serie homóloga de ácido fórmico a ácido decanoico, y sales de cobre de ácidos polibásicos de la serie de ácido oxálico a ácido subérico.

Cuando los iones cobre suministrados por un compuesto de cobre soluble en agua se precipitan como una impureza en forma de sulfato de cobre, óxido de cobre, etc., puede ser conveniente adicionar un agente formador de complejos que suprima la precipitación de los iones cobre, estabilizándolos como un complejo de cobre en la composición.

De acuerdo con la presente invención, el compuesto de cobre puede adicionarse como una sal de complejo de cobre tal como Cu-EDTA, la cual puede estar presente de forma estable en la composición de pretratamiento por sí mismo, pero es posible además formar un complejo de cobre que puede estar presente de forma estable en la composición de pretratamiento mediante combinación de un agente formador de complejos con un compuesto que es difícilmente soluble por sí mismo. Un ejemplo del mismo incluye un complejo Cu-EDTA formado por una combinación de CuSO_4 y $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$.

De acuerdo con la presente invención, el ion electropositivo de metal puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 2 ppm (calculada como ion de metal), en base al peso total de la composición de pretratamiento, tal como al menos 4 ppm, tal como al menos 6 ppm, tal como al menos 8 ppm, tal como al menos 10 ppm. De acuerdo con la presente invención, el ion electropositivo de metal puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de no más de 100 ppm (calculada como ion de metal), en base al peso total de la composición de pretratamiento, tal como no más de 80 ppm, tal como no más de 60 ppm, tal como no más de 40 ppm, tal como no más de 20 ppm. De acuerdo con la presente invención, el ion electropositivo de metal puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de desde 2 ppm a 100 ppm (calculada como ion de metal), en base al peso total de la composición de pretratamiento, tal como de 4 ppm a 80 ppm, tal como de 6 ppm a 60 ppm, tal como de 8 ppm a 40 ppm. La cantidad de ion electropositivo de metal en la composición de pretratamiento puede estar en el intervalo entre los valores indicados, incluidos los valores indicados. De acuerdo con la presente invención, puede estar presente una fuente de fluoruro en la composición de pretratamiento del Grupo IVB. Como se usa en la presente, la cantidad de fluoruro descrita o informada en la composición de pretratamiento se denomina "fluoruro libre", medida en parte por millón de fluoruro. El fluoruro libre se define en la presente descripción como que puede medirse mediante un ISE selectivo para fluoruro. Además del fluoruro libre, un pretratamiento también puede contener "fluoruro unido, que se describe anteriormente. La suma de las concentraciones de fluoruro unido y libre es igual al fluoruro total, el cual puede determinarse como se describió en la presente descripción. El fluoruro total en la composición de pretratamiento puede suministrarse mediante ácido fluorhídrico, así como también fluoruros de metales alcalinos y de amonio o fluoruros de hidrógeno. Adicionalmente, el fluoruro total en la composición de pretratamiento puede derivarse de metales del Grupo IVB presentes en la composición de pretratamiento, que incluye, por ejemplo, ácido hexafluorozircónico o ácido hexafluorotitanico. Otros fluoruros complejos, como H_2SiF_6 o HBF_4 , pueden adicionarse a la composición de pretratamiento para suministrar fluoruro total. El técnico experto entenderá que la presencia de fluoruro libre en el baño de pretratamiento puede afectar la deposición del pretratamiento y el decapado del sustrato, por lo que es crítico medir este parámetro del baño. Los niveles de fluoruro libre dependerán del pH y de la adición de quelantes al baño de pretratamiento e indican el grado de asociación de fluoruro con los iones/protones de metal presentes en el baño de pretratamiento. Por ejemplo, las composiciones de pretratamiento con niveles idénticos de fluoruro total pueden tener diferentes niveles de fluoruro libre que estarán influenciados por el pH y los quelantes presentes en la solución de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, el fluoruro libre de la composición de pretratamiento puede estar presente en una cantidad de al menos 15 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento, tal como al menos 50 ppm de fluoruro libre, tal como al menos 100 ppm de fluoruro libre, tal como al menos 200 ppm de fluoruro libre. De acuerdo con la presente invención, el fluoruro libre de la composición de pretratamiento puede estar presente en una cantidad de no más de 2500 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento, tal como no más de 1000 ppm de fluoruro libre, tal como no más de 500 ppm de fluoruro libre, como por ejemplo no más de 250 ppm de fluoruro libre. De acuerdo con la presente invención, el fluoruro libre de la composición de pretratamiento puede estar presente en una cantidad de 15 ppm de fluoruro libre a 2500 ppm de fluoruro libre, en base al peso total de la composición de pretratamiento, tal como 50 ppm de fluoruro a 1000 ppm, tal como no más de 200 ppm de fluoruro libre a 500 ppm de fluoruro libre, tal como no más de 100 ppm de fluoruro libre a 250 ppm de fluoruro libre.

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB puede comprender una fuente de molibdeno. De acuerdo con la presente invención, la fuente de molibdeno usada en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB puede estar en forma de sal. Las sales de molibdeno adecuadas, incluyen molibdato de sodio, molibdato de calcio, molibdato de potasio, molibdato de amonio, cloruro de molibdeno, acetato de molibdeno, sulfamato de molibdeno, formiato de molibdeno o lactato de molibdeno.

De acuerdo con la presente invención, el molibdeno puede estar presente en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB en una cantidad de al menos 5 ppm (calculada como metal elemental), tal como al menos 20 ppm, tal como al menos 50 ppm, y puede estar presente en una cantidad de no más de 500 ppm, tal como no más de 300 ppm, tal como no más de 150 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB. El molibdeno puede estar presente en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB en una cantidad de 5 a 500 ppm, tal como 5 a 150 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB. De acuerdo con la presente invención, la relación molar del metal del Grupo IVB al molibdeno puede estar entre 100:1 y 1:10, tal como entre 30:1 y 1:1.

De acuerdo con la presente invención, las composiciones de pretratamiento de metales del Grupo IVB también pueden comprender litio. De acuerdo con la presente invención, la fuente de litio usada en la composición de pretratamiento puede estar en forma de sal. Las sales de litio adecuadas pueden incluir nitrato de litio, sulfato de litio, fluoruro de litio, cloruro de litio, hidróxido de litio, carbonato de litio y yoduro de litio.

De acuerdo con la presente invención, el litio puede estar presente en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB en una cantidad de 5 a 500 ppm, tal como 25 a 125 ppm, en base al peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento. De acuerdo con la presente invención, el litio puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de menos de 200 ppm. La cantidad de litio en la composición de pretratamiento puede estar en el intervalo entre los valores citados, incluidos los valores citados. De acuerdo con la presente invención, la relación molar del metal del Grupo IVB al litio puede estar entre 100:1 y 1:100, por ejemplo, entre 12:1 y 1:50.

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB también puede comprender un aglutinante resinoso. Las resinas adecuadas incluyen productos de reacción de una o más alcanolaminas y un material con función epoxi que contiene al menos dos grupos epoxi, tales como aquellos que se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,653,823. En algunos casos, tales resinas contienen funcionalidades beta hidroxí éster, imida o sulfuro, incorporada mediante el uso de ácido dimetilolpropiónico, ftalimida o mercaptoglicerina como reactivo adicional en la preparación de la resina. Alternativamente, el producto de reacción puede ser el del éter diglicidilo de bisfenol A (disponible comercialmente de Shell Chemical Company como EPON 880), ácido dimetilol propiónico y dietanolamina en una relación molar 0,6 a 5,0:0,05 a 5,5: 1. Otros aglutinantes resinosos adecuados incluyen ácidos poliacrílicos solubles en agua y dispersables en agua como se describen en las patentes de Estados Unidos núm. 3,912,548 y 5,328,525; resinas de fenol-formaldehído como se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,662,746; poliamidas solubles en agua tales como las que se describen en el documento de patente WO 95/33869; copolímeros de ácido maleico o acrílico con éter alílico como se describe en la solicitud de patente canadiense 2,087,352; y resinas solubles y dispersables en agua que incluyen resinas epoxi, aminoplastos, resinas de fenol-formaldehído, taninos y polivinil fenoles como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 5,449,415.

De acuerdo con la presente invención, el aglutinante resinoso puede estar presente en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB en una cantidad de 0,005 por ciento a 30 por ciento en peso, tal como 0,5 a 3 por ciento en peso, en base al peso total de la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB.

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB puede estar sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de cualquier aglutinante resinoso. Como se usa en la presente, el término "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento de metales del grupo IVB, significa que cualquier aglutinante resinoso está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad traza de menos de 0,005 por ciento en peso, en base al peso total de la composición de pretratamiento. Como se usa en la presente, el término "completamente libre" significa que no hay ningún aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento en absoluto.

Opcionalmente, de acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB también puede comprender además una fuente de iones fosfato. Por ejemplo, en algunos casos, los iones fosfato pueden estar presentes en una cantidad de más de 5 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB, tal como 10 ppm, tal como 20 ppm. En algunos casos, los iones fosfato pueden estar presentes en una cantidad de no más de 60 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB, tal como no más de 40 ppm, tal como no más de 30 ppm. En algunos casos, los iones fosfato pueden estar presentes en una cantidad de 5 ppm a 60 ppm, en base al peso total de la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB, tal como 10 ppm a 40 ppm, tal como 20 ppm a 30 ppm.

Alternativamente, de acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB

puede, en algunos casos, excluir iones fosfato o compuestos que contienen fosfato y/o la formación de lodos, tales como fosfato de aluminio, fosfato de hierro y/o fosfato de zinc, formados en el caso de uso de un agente de tratamiento a base de fosfato de zinc. Cuando una composición y/o una capa o recubrimiento que comprende la misma está sustancialmente libre, esencialmente libre o completamente libre de fosfato, esto incluye iones fosfato o compuestos que contienen fosfato en cualquier forma.

Por tanto, de acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB y/o las capas depositadas a partir de la misma pueden estar sustancialmente libres, o en algunos casos pueden estar esencialmente libres, o en algunos casos pueden estar completamente libres, de fosfato. El término "sustancialmente libre" significa que las composiciones y/o capas de pretratamiento de metales del Grupo IVB depositadas a partir de las mismas contienen no más de 25 ppm de fosfato, en base al peso total de la composición o la capa, respectivamente, si existe alguno. El término "esencialmente libre" significa que las composiciones de pretratamiento de metales del Grupo IVB y/o las capas que comprenden a la misma contienen menos de 10 ppm de fosfato. El término "completamente libre" significa que las composiciones de pretratamiento de metales del Grupo IVB y/o las capas que las comprenden contienen menos de 1 ppb de fosfato, si existe alguno.

De acuerdo con la presente invención, la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB puede excluir el cromo o los compuestos que contienen cromo. Como se usa en la presente, el término "compuesto que contiene cromo" se refiere a materiales que incluyen cromo hexavalente. Ejemplos de tales materiales no limitantes incluyen ácido crómico, trióxido de cromo, anhídrido de ácido crómico, sales de dicromato, tales como dicromato de amonio, dicromato de sodio, dicromato de potasio y dicromato de calcio, bario, magnesio, zinc, cadmio y estroncio. Cuando una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB y/o un recubrimiento o una capa respectivamente, depositada a partir de la misma, están sustancialmente libres, esencialmente libres o completamente libres de cromo, esto incluye cromo en cualquier forma, tal como, pero sin limitarse a, los compuestos que contienen cromo hexavalente mencionados anteriormente.

Así, opcionalmente, de acuerdo con la presente invención, las composiciones y/o recubrimientos o capas de pretratamiento de metales del Grupo IVB, respectivamente, depositados a partir de las mismas pueden estar sustancialmente libres, pueden estar esencialmente libres y/o pueden estar completamente libres de uno o más de cualquiera de los elementos o compuestos enumerados en el párrafo precedente. Una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB y/o recubrimiento o capa, respectivamente, depositada a partir de las mismas que está sustancialmente libre de cromo o derivados del mismo significa que el cromo o derivados del mismo no se adicionan intencionalmente, pero pueden estar presentes en cantidades traza, como por ejemplo debido a impurezas o contaminación inevitable del ambiente. En otras palabras, la cantidad de material es tan pequeña que no afecta las propiedades de la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB; en el caso de cromo, esto puede incluir además que el elemento o compuestos del mismo no estén presentes en las composiciones de pretratamiento de metales del Grupo IVB y/o recubrimientos o capas, respectivamente, depositados a partir de las mismas en un nivel tal que este cause una carga en el ambiente. El término "sustancialmente libre" significa que las composiciones de pretratamiento de metales del Grupo IVB y/o recubrimientos o capas, respectivamente, depositados a partir de las mismas contienen menos de 10 ppm de cualquiera o todos los elementos o compuestos enumerados en el párrafo precedente, en base al peso total de la composición o de la capa, respectivamente, si existe alguno. El término "esencialmente libre" significa que las composiciones de pretratamiento de metales del Grupo IVB y/o recubrimientos o capas, respectivamente, depositados a partir de las mismas contienen menos de 1 ppm de cualquiera o todos los elementos o compuestos enumerados en el párrafo precedente, si existe alguno. El término "completamente libre" significa que las composiciones de pretratamiento de metales del Grupo IVB y/o recubrimientos o capas, respectivamente, depositados a partir de las mismas contienen menos de 1 ppb de cualquiera o todos los elementos o compuestos enumerados en el párrafo anterior, si existe alguno.

De acuerdo con la presente invención, el pH de la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB puede ser, en algunos casos, 6,5 o menos, tal como 5,5 o menos, tal como 4,5 o menos, tal como 3,5 o menos. De acuerdo con la presente invención, el pH de la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB puede, en algunos casos, estar en el intervalo de 2,5 a 6,5, tal como de 3,0 a 5,5, y puede ajustarse y/o mantenerse mediante el uso, por ejemplo, de cualquier ácido y/o base como sea necesario. Por ejemplo, de acuerdo con la presente invención, el pH de la composición puede mantenerse mediante la inclusión de un material ácido, incluidos ácidos solubles en agua y/o dispersables en agua, tales como ácido nítrico, ácido sulfúrico y/o ácido fosfórico. De acuerdo con la presente invención, el pH de la composición puede mantenerse mediante la inclusión de un material básico, que incluye bases solubles en agua y/o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoniaco y/o aminas tales como trietilamina, metiletil amina o mezclas de las mismas.

La composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB puede comprender un portador, a menudo un medio acuoso, de manera que la composición tiene forma de solución o dispersión de un compuesto de metal del Grupo IVB en el portador. De acuerdo con la presente invención, la solución o dispersión puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de una variedad de técnicas conocidas, tales como sumersión o inmersión, aspersión, aspersión intermitente, sumersión seguida de aspersión, aspersión seguida de sumersión, cepillado o por recubrimiento por rodillo. De acuerdo con la invención, la solución o dispersión cuando se aplica al sustrato de metal está a una temperatura que varía de 15 a 85 °C (60 a 185 °F). Por ejemplo, el proceso de pretratamiento puede

- realizarse a temperatura ambiente o de sala. El tiempo de contacto es frecuentemente de 10 segundos a 5 minutos, tal como 30 segundos a 2 minutos. El recubrimiento que resulta sobre el sustrato seguido del contacto del sustrato con la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB puede tener un grosor de 20 nm a 400 nm y un peso de recubrimiento de 10 mg/pie² a 250 mg/pie², expresado como metal elemental del grupo IVB. Los pesos de los recubrimientos pueden determinarse al retirar la película del sustrato y determinar la composición elemental mediante el uso de una variedad de técnicas analíticas (tales como XRF, ICP, etc.). El grosor del pretratamiento puede determinarse mediante el uso de varias técnicas analíticas que incluyen, pero no limitadas a, el perfilado de profundidad por espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) o la microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Seguido del contacto con la composición de pretratamiento de los metales del Grupo IVB, el sustrato puede lavarse con agua corriente, agua desionizada y/o una solución acuosa de agentes de lavado con el fin de eliminar cualquier residuo. Opcionalmente, el sustrato puede secarse, por ejemplo secar al aire o secar con aire caliente, por ejemplo, mediante el uso de una cuchilla de aire, mediante evaporación del agua por breve exposición del sustrato a una alta temperatura, tal como secando el sustrato en un horno de 15 °C a 200 °C o en una unidad de calentamiento mediante el uso, por ejemplo, de calor infrarrojo, tal como por 10 minutos a 70 °C, o mediante el paso del sustrato entre rodillos de escobilla. Se ha descubierto sorprendentemente que la limpieza de un sustrato con la composición de limpieza de la presente invención seguida por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB produce un sustrato que tiene una energía de fractura significativamente mayor con relación a un sustrato limpiado con una composición de limpieza que no incluye hierro y/o cobalto seguida por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB, tal como, por ejemplo, un sustrato que tiene una energía de fractura de al menos 1500 J/m², tal como al menos 1750 J/m², tal como al menos 2000 J/m², como se probó de acuerdo con el protocolo expuesto en los ejemplos. Por ejemplo, la limpieza de un sustrato con la composición limpiadora de la presente invención seguido por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB produce un sustrato que tiene al menos un aumento 1X en la energía de fractura con relación a un sustrato que se limpia con una composición limpiadora que no incluye hierro y/o cobalto seguido por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB, tal como un aumento de al menos 1,5X la energía de fractura, tal como un aumento de al menos 2X la energía de fractura, como se probó de acuerdo con el protocolo expuesto en los ejemplos.
- Además, se ha descubierto sorprendentemente que la limpieza de un sustrato con la composición de limpiador de la presente invención seguido por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB produce un sustrato que tiene una resistencia a la corrosión significativamente mejorada como se demuestra por la reducción de la propagación del corte con relación a un sustrato que se limpia con una composición de limpieza que no incluye hierro y/o cobalto seguido por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB, tal como, por ejemplo, un sustrato que tiene una propagación del corte de menos de 10 mm, tal como una propagación del corte de menos de 9 mm, tal como una propagación del corte de menos de 8 mm, tal como una propagación del corte de menos de 7 mm, tal como una propagación del corte de menos de 6 mm, como se probó de acuerdo con el protocolo expuesto en los ejemplos. Por ejemplo, la limpieza de un sustrato con la composición de limpieza de la presente invención seguido por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB produce un sustrato que tiene al menos una reducción de 10 % en la propagación del corte con relación a un sustrato que se limpia con una composición de limpieza que no incluyen hierro y/o cobalto seguido por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB, tal como al menos una disminución de 25 % en la propagación del corte, tal como al menos una disminución de 50 % en la propagación del corte, tal como al menos una disminución de 70 % en la propagación del corte, tal como al menos una disminución de 80 % en la propagación del corte, como se probó de acuerdo con el protocolo expuesto en los ejemplos. También se ha descubierto sorprendentemente que estos resultados se mejoran mediante la inclusión de molibdeno y litio en la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB, como lo demuestra la reducción de la propagación de corte con relación a un sustrato que se limpia con una composición limpiadora que no incluye hierro y/o cobalto seguido de un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB que contiene molibdeno y litio, tal como, por ejemplo, un sustrato que tiene una propagación de corte de menos de 8 mm, tal como una propagación de corte de menos de 5 mm, tal como una propagación de corte de menos de 4 mm, tal como una propagación de corte de menos de 3 mm, como se probó de acuerdo con el protocolo expuesto en los ejemplos.
- Además, se ha descubierto sorprendentemente que la limpieza de un sustrato con la composición de limpiador de la presente invención que incluye molibdeno y/o hierro seguido por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB produce un sustrato que tiene una propagación del corte de menos de 6 mm, tal como menos de 5 mm, tal como menos de 4 mm, como se probó de acuerdo con el protocolo expuesto en los ejemplos, lo cual es al menos tan bueno o una mejora con relación a un sustrato que se limpia con una composición de limpieza que no incluye molibdeno y/o o hierro seguido por un pretratamiento con una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB. Notablemente, la inclusión de molibdeno solo o en combinación con hierro produce un sustrato que tiene una propagación del corte que es al menos buena o es una mejora con relación a un sustrato limpiado con un limpiador de la presente invención que comprende cobalto y/o hierro, lo cual es una ventaja significativa frente a preocupaciones ambientales y de salud con las composiciones que contienen cobalto.
- Además, se ha descubierto sorprendentemente que la energía de fractura puede cambiar significativamente en base a la identidad de los fosfonatos, bifosfonatos, polifosfonatos y/o ácidos fosfónicos usados en la composición de

limpiador. Algunos de los limpiadores producidos con combinaciones de las moléculas mencionadas anteriormente mostraron grandes mejoras en la energía de fractura para composiciones de limpiador que contienen hierro y cobalto. La naturaleza química del fosfonato, polifosfonato, bifosfonato o ácido fosfónico puede ajustarse para producir grandes ganancias en la adhesión de la imprimación. Se encontró que las moléculas que contienen una relación P-C en los intervalos descritos en la presente descripción son especialmente efectivas para crear el aumento en la energía de fractura.

De acuerdo con la presente invención, después del contacto del sustrato con la composición de pretratamiento, el sustrato puede ponerse en contacto con una segunda composición de pretratamiento. La segunda composición de pretratamiento puede ser una composición de pretratamiento del Grupo IIIB (descrita más abajo) y/o una composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB como se describió anteriormente. Por ejemplo, después del contacto del sustrato con la composición de pretratamiento de fosfato de metal, el sustrato puede entonces ponerse en contacto con una segunda composición de pretratamiento que comprende una composición de pretratamiento de película delgada.

Lavado activador

Opcionalmente, de acuerdo con la presente invención, el sistema de tratamiento puede incluir un lavado activador para tratar al menos una parte del sustrato. Como se usa en la presente descripción, la frase "lavado activador" se refiere a un medio acuoso continuo que tiene partículas de fosfato de metal dispersas y/o suspendidas en el mismo que se aplica sobre al menos una porción de un sustrato y/o en el cual se sumerge al menos una porción de un sustrato para "activar" o "condicionar" el sustrato con el fin de promover la formación de un recubrimiento con fosfato de metal en al menos una porción del sustrato que se trató con el lavado activador. Como se usa en la presente descripción, "activar" o "condicionar" la superficie del sustrato significa generar sitios de nucleación en la superficie del sustrato. Si bien no se desea estar unido a ninguna teoría, se cree que dichos sitios de nucleación promueven la formación de cristales de fosfato de metal en la superficie del sustrato cuando la superficie del sustrato se trata subsecuentemente con una composición de pretratamiento con fosfato de metal. Por ejemplo, se cree que la activación de la superficie del sustrato genera sitios de nucleación que promueven la formación de cristales de zinc y de fosfato de zinc/hierro en la superficie del sustrato cuando la superficie del sustrato se trata previamente con una composición de pretratamiento de fosfato de zinc.

De acuerdo con la presente invención, las partículas de fosfato de metal de la dispersión de partículas de fosfato de metal de metales divalentes o trivalentes o sus combinaciones pueden tener un tamaño de partículas D_{90} que no es mayor de 10 μm , tal como no mayor de 8 μm , tal como no mayor de 5 μm , tal como no mayor de 2 μm , tal como no mayor de 1 μm , y en algunos casos puede ser al menos 0,06 μm , tal como al menos 0,1 μm , tal como al menos 0,2 μm . De acuerdo con la presente invención, las partículas de fosfato de metal de la dispersión de partículas de fosfato de metal divalentes o trivalentes o sus combinaciones pueden tener un tamaño de partícula D_{90} de 0,06 μm a 8 μm , tal como 0,1 μm a 5 μm , tal como 0,2 μm a 2 μm .

Como se usa en la presente, el término tamaño de partículas " D_{90} " se refiere a una distribución de partículas ponderada por volumen en la cual el 90 % de las partículas en la distribución de partículas tienen un diámetro menor que el valor " D_{90} ". De acuerdo con la presente invención, el tamaño de partículas puede medirse mediante el uso de un instrumento tal como un Mastersizer 2000, disponible de Malvern Instruments, Ltd., de Malvern, Worcestershire, Reino Unido, o un instrumento equivalente. El Mastersizer 2000 dirige un rayo láser (0,633 mm de diámetro, 633 nm de longitud de onda) a través de una dispersión de partículas (en agua destilada, desionizada o filtrada hasta 2-3 % de oscurecimiento) y mide la dispersión de la luz de la dispersión (parámetros de medición 25° C, 2200 RPM, retardo de medición previa de 30 segundos, medición de fondo de 10 segundos, medición de muestra de 10 segundos). La cantidad de luz dispersada por la dispersión es inversamente proporcional al tamaño de partículas. Una serie de detectores miden la luz dispersada y después los datos se analizan mediante un programa informático (programa Malvern Mastersizer 2000, versión 5,60) para generar una distribución de tamaño de partículas, a partir de la cual puede determinarse el tamaño de partículas de forma rutinaria. De acuerdo con la presente invención, la muestra de dispersión de partículas puede opcionalmente sonicarse antes del análisis.

De acuerdo con la presente invención, las partículas de fosfato de metal pueden pulverizarse sustancialmente, de manera que más de 50 % de las partículas de fosfato de metal en la composición de lavado activador estén pulverizadas, tal como más de 60 %, tal como más de 70 %, tal como más de 80 %, tal como más de 90 %. De acuerdo con la presente invención, las partículas de fosfato de metal pueden pulverizarse completamente, de manera que el 100 % de las partículas estén pulverizadas. Como se usa en la presente, el término "pulverizado" se refiere a partículas que tienen una forma no uniforme.

De acuerdo con la presente invención, el fosfato de metal (como compuesto de metal total) puede estar presente en el lavado activador en una cantidad de al menos 50 ppm, en base al peso total del lavado activador, tal como al menos 150 ppm, y en algunos casos pueden estar presentes en el lavado activador en una cantidad de no más de 5000 ppm, en base al peso total del lavado activador, tal como no más de 1500 ppm. De acuerdo con la presente invención, el fosfato de metal (como compuesto de metal total) puede estar presente en el lavado activador en una cantidad de 50 ppm a 5000 ppm de fosfato de metal total en base al peso total del lavado activador, tal como de 150 ppm a 1500 ppm.

ppm.

De acuerdo con la presente invención, el metal divalente o trivalente del fosfato de metal puede comprender zinc, hierro, calcio, manganeso, aluminio, o sus combinaciones. Si se emplean combinaciones de diferentes fosfatos de metal, pueden comprender metales iguales o diferentes, y pueden seleccionarse de los fosfatos de zinc, hierro, calcio, manganeso y aluminio particulares mencionados seguidamente.

Los fosfatos de zinc adecuados útiles en el baño de lavado activador incluyen, sin limitación, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2$, o sus combinaciones.

Los fosfatos de hierro adecuados útiles en el baño de lavado activador incluyen, sin limitación, FePO_4 , $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ o sus combinaciones.

Los fosfatos de calcio adecuados útiles en el baño de lavado activador incluyen, sin limitación, CaHPO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ o sus combinaciones.

Los fosfatos de manganeso adecuados útiles en el baño de enjuague activador incluyen, sin limitación, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$, MnPO_4 o sus combinaciones.

Los fosfatos de aluminio adecuados útiles en el baño de lavado activador incluyen, sin limitación, AlPO_4 .

De acuerdo con la presente invención, el lavado activador puede comprender además un dispersante. El dispersante puede ser iónico o no iónico. Los dispersantes iónicos adecuados útiles en el lavado activador pueden comprender un ácido orgánico aromático, un compuesto fenólico, una resina fenólica o sus combinaciones. Los dispersantes no iónicos adecuados útiles en el lavado activador pueden incluir polímeros no iónicos, en particular aquellos compuestos de monómeros (o residuos de los mismos) que incluyen óxido de propileno, óxido de etileno, estireno, un monoácido tal como ácido (met)acrílico, un diácido tal como ácido maleico o ácido itacónico, un anhídrido de ácido tal como anhídrido acrílico o anhídrido maleico, o sus combinaciones. Los ejemplos de dispersantes no iónicos adecuados disponibles comercialmente incluyen DISPERBYK®-190 disponible de BYK-Chemie GmbH y ZetaSpers® 3100 disponible de Air Products Chemicals Inc.

De acuerdo con la presente invención, el lavado activador puede incluir una sal de sulfato de metal. El metal del sulfato de metal puede ser el mismo o diferente al metal de las partículas de fosfato de metal. De acuerdo con la presente invención, el metal de la sal de sulfato de metal puede comprender un metal divalente, un metal trivalente o sus combinaciones, tales como, por ejemplo, níquel, cobre, zinc, hierro, magnesio, cobalto, aluminio o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, el ion sulfato de la sal de sulfato de metal puede estar presente en el lavado activador en una cantidad de al menos 10 ppm en base al peso total del lavado activador, tal como al menos 25 ppm, tal como al menos 50 ppm, tal como al menos 100 ppm, tal como al menos 200 ppm, tal como al menos 500 ppm y en algunos casos, no más que el límite de solubilidad de la sal de sulfato de metal en el lavado activador, tal como no más de 5000 ppm, tal como no más de 1000 ppm, tal como no más de 500 ppm, tal como no más de 200 ppm, tal como no más de 100 ppm. De acuerdo con la presente invención, el ion sulfato de la sal de sulfato de metal puede estar presente en una cantidad de 10 ppm a 5000 ppm en base al peso total del lavado activador, tal como 25 ppm a 5000 ppm, tal como 50 ppm a 1000 ppm, tal como 200 ppm a 500 ppm.

De acuerdo con la presente invención, el lavado activador puede incluir un agente humectante. De acuerdo con la presente invención, los agentes humectantes pueden estar presentes en cantidades de hasta 2 por ciento en peso, tal como hasta 0,5 por ciento en peso, en base al peso total del lavado activador. En algunos casos, los agentes humectantes pueden estar presentes, en cantidades de 0,1 por ciento en peso a 2 por ciento en peso, en base al peso total del lavado activador, tal como 0,3 por ciento en peso a 0,5 por ciento en peso. Como se usa en la presente, un "agente humectante" reduce la tensión superficial en la interfase entre la superficie de las partículas de la fase dispersa y el medio acuoso para permitir que el medio acuoso entre en contacto o "humecte" más uniformemente la superficie de las partículas de la fase dispersa.

De acuerdo con la presente invención, el lavado activador puede tener un pH de 6 a 12, tal como 6,5 a 9, tal como 7,5 a 8,5, tal como 7 a 8. Puede estar presente un componente alcalino en el lavado activador en una cantidad suficiente para ajustar el pH del lavado activador. Los componentes alcalinos adecuados pueden incluir, por ejemplo, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, tripolifosfato de sodio, ortofosfato de potasio o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, el lavado activador también puede incluir un biocida. Los biocidas adecuados incluyen, por ejemplo, metilcloroisotiazolinona, metilisotiazolinona o sus combinaciones. Cuando se utiliza, el biocida puede estar presente en una cantidad de al menos 10 ppm en base al peso total del lavado activador, tal como al menos 20 ppm, tal como al menos 80 ppm, tal como al menos 100 ppm, y en algunos casos, no más de 140 ppm, tal como no más de 120 ppm, tal como no más de 40 ppm, tal como no más de 30 ppm. De acuerdo con la presente invención, el biocida puede estar presente en una cantidad de 10 ppm a 140 ppm en base al peso total del lavado activador, tal como 10 ppm a 40 ppm, tal como 20 ppm a 30 ppm, tal como 80 ppm a 140 ppm, tal como 100 ppm a

120 ppm. El experto reconocerá que pueden incluirse biocidas en el lavado activador en cantidades basadas en las instrucciones del fabricante.

De acuerdo con la presente invención, el lavado activador puede comprender además sílice. De acuerdo con la presente invención, la sílice puede ser una sílice precipitada, tal como una sílice sintética precipitada amorfa. De acuerdo con la presente invención, la sílice puede ser friable bajo cizallamiento. Como se usa en la presente, "friable bajo cizallamiento" significa que el tamaño de partículas puede reducirse con cizallamiento. De acuerdo con la presente invención, la sílice puede comprender, por ejemplo, sílice Hi-Sil™ EZ 160G (disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.). De acuerdo con la presente invención, si está presente, la sílice puede estar presente en una cantidad de al menos 50 ppm, en base al peso total del lavado activador, tal como al menos 100 ppm, tal como al menos 150 ppm, y en algunos casos, no más de 5000 ppm, en base al peso total del lavado activador, tal como no más de 1000 ppm, tal como no más de 500 ppm. De acuerdo con la presente invención, la sílice puede estar presente en el lavado activador en una cantidad de 50 ppm a 5000 ppm en base al peso total del lavado activador, tal como 100 ppm a 1000 ppm, tal como de 150 ppm a 500 ppm.

El lavado activador puede comprender opcionalmente además componentes en adición al dispersante (es decir, componentes diferentes al dispersante), tales como surfactantes no iónicos y auxiliares usados convencionalmente en la técnica. Tales componentes opcionales adicionales incluyen surfactantes que funcionan como antiespumantes. Pueden usarse surfactantes anfotéricos y/o no iónicos. Los surfactantes antiespumantes pueden estar presentes, si están, en cantidades de al menos 0,1 por ciento en peso, en base al peso total del lavado activador, tal como al menos 0,5 por ciento en peso, y en algunos casos, pueden estar presentes en cantidades de no más de 1 por ciento en peso, tal como no más de 0,7 por ciento en peso, en base al peso total del lavado activador. En algunos casos, los surfactantes antiespumantes pueden estar presentes, si están, en cantidades de 0,1 por ciento en peso a 1 por ciento en peso, tal como 0,5 por ciento en peso a 0,7 por ciento en peso, en base al peso total del lavado activador.

De acuerdo con la presente invención, el lavado activador puede comprender además un modificador de reología en adición al dispersante (es decir, diferente del dispersante). El modificador de reología puede comprender, por ejemplo, poliuretanos, polímeros acrílicos, látex, estireno/butadieno, alcoholes polivinílicos, arcillas tales como atapulgita, bentonita u otra montmorillonita, materiales a base de celulosa tales como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, (hidroxipropil)metilcelulosa o gelatina, gomas tales como guar y xantano, o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, el lavado activador puede estar sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de partículas de fosfato de titanio. Como se usa en la presente, el término "sustancialmente libre," cuando se usa en referencia a la ausencia de partículas de fosfato de titanio en el lavado activador, significa que cualquier partícula de fosfato de titanio presente en el lavado activador no se adiciona intencionalmente y está presente en cantidad traza de menos de 5 ppm, en base al peso total del lavado activador. Como se usa en la presente, el término "completamente libre," cuando se usa en referencia a la ausencia de partículas de fosfato de titanio, significa que no hay ninguna partícula de fosfato de titanio.

De acuerdo con la presente invención, opcionalmente, el lavado activador puede, en algunos casos, comprender partículas coloidales de fosfato de titanio. De acuerdo con la presente invención, el titanio puede estar presente en el lavado activador, si esta, en una cantidad de al menos 1 ppm, en base al peso total del lavado activador, tal como al menos 2 ppm, y en algunos casos pueden estar presentes en una cantidad de no más de 6 ppm, en base al peso total del lavado activador, tal como no más de 3,5 ppm. De acuerdo con la presente invención, el titanio puede estar presente en el lavado activador, si esta, en una cantidad de 1 ppm a 6 ppm, como 2 ppm a 3,5 ppm, y el pH puede ser 7,5 a 10, tal como 8 a 9,5.

El baño de lavado activador puede prepararse mediante mezclado del lavado activador como un concentrado con un medio acuoso tal como agua. De acuerdo con la presente invención, el baño de lavado activador puede comprender un quelante. El quelante puede comprender, por ejemplo, carboxilatos tales como tartratos, citratos o gluconatos, complejos a base de acetato tales como etilendiaminotetraacetato o nitrilotriacetato, fosfatos tales como trifosfato de pentasodio o pirofosfato de tetrapotasio, fosfonatos, policarboxilatos, ácidos, ésteres o sales de cualquiera de los antes mencionados, o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, el lavado activador puede aplicarse a la superficie del sustrato mediante técnicas de aspersión, recubrimiento con rodillo o inmersión. El lavado activador puede aplicarse sobre el sustrato a una temperatura de, por ejemplo, de 15 °C a 50 °C, tal como 25 °C a 35 °C por cualquier período de tiempo adecuado, tal como al menos 1 segundo, tal como al menos 10 segundos, tal como al menos 2 minutos, tal como al menos 5 minutos.

Composición de prelavado

Opcionalmente, de acuerdo con la presente invención, el sistema de tratamiento puede comprender además una composición de prelavado para tratar un sustrato. De acuerdo con la presente invención, la composición de prelavado puede comprender una fuente de fluoruro. Como se usa en la presente, la cantidad de fluoruro descrita o informada en la composición de prelavado se refiere a un "fluoruro total," medido en partes por millón de fluoruro.

A menudo, la composición de prelavado puede comprender un portador, a menudo un medio acuoso, de manera que la composición de prelavado puede estar en la forma de solución o dispersión de la composición de prelavado en el portador. En tales casos, la solución o dispersión puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de una variedad de técnicas conocidas, tales como sumersión o inmersión, aspersión, aspersión intermitente, sumersión seguida de aspersión, aspersión seguida de sumersión, cepillado o recubrimiento por rodillo. De acuerdo con la presente invención, la solución o dispersión cuando se aplica al sustrato de metal está a una temperatura que varía de 10 °C a 93 °C (50 a 200 °F), tal como de 23,9 °C a 51,7 °C. C (75-125 °F). Por ejemplo, el proceso de prelavado puede realizarse a temperatura ambiente o de sala. El tiempo de contacto es frecuentemente de 15 segundos a 10 minutos, tal como 30 segundos a 2 minutos.

El fluoruro presente en la composición de prelavado puede informarse en fluoruro total, expresado en ppm. El fluoruro total puede medirse o calcularse como se describió anteriormente. El fluoruro total en la composición de prelavado puede suministrarse mediante ácido fluorhídrico, así como también fluoruros de metales alcalinos y de amonio o fluoruros de hidrógeno. Adicionalmente, el fluoruro total en la composición de prelavado puede derivar de metales del Grupo IVB presentes en la composición de pretratamiento, que incluye, por ejemplo, ácido hexafluorozircónico o ácido hexafluorotitanico. Otros fluoruros complejos, tales como H_2SiF_6 o HBF_4 , pueden adicionarse a la composición de prelavado para suministrar fluoruro total.

La fuente de fluoruro total puede estar presente en la composición de prelavado en una cantidad de al menos 10 ppm, en base al peso total de la composición de prelavado, tal como al menos 100 ppm, medido como se describió anteriormente. La fuente de fluoruro total puede estar presente en la composición de prelavado en una cantidad de no más de 5000 ppm, en base al peso total de la composición de prelavado, tal como al menos 2000 ppm. La fuente de fluoruro total puede estar presente en la composición de prelavado en una cantidad de 10 ppm a 5000 ppm, en base al peso total de la composición de prelavado, tal como de 100 ppm a 2000 ppm.

El pH de la composición de prelavado puede estar más abajo de 7, tal como 2,5 a 5, y puede ajustarse variando la cantidad del ion fluoruro complejo de metal disuelto presente en la composición, o puede ajustarse mediante el uso de, por ejemplo, cualquier ácido o base como sea necesario. Por ejemplo, el pH de la composición de prelavado puede mantenerse mediante la inclusión de un material básico, que incluye bases solubles en agua y/o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoniaco y/o aminas tales como trietilamina, metiletilamina o sus combinaciones.

El fluoruro total en la composición de prelavado puede suministrarse mediante ácido fluorhídrico, así como también fluoruros de metales alcalinos y de amonio o fluoruros de hidrógeno. Adicionalmente, el fluoruro total en la composición de prelavado puede derivar de metales del Grupo IVB presentes en la composición de pretratamiento, que incluye, por ejemplo, ácido hexafluorozircónico o ácido hexafluorotitanico. Otros fluoruros complejos, tales como H_2SiF_6 o HBF_4 , pueden adicionarse a la composición de prelavado para suministrar fluoruro total.

La fuente de fluoruro libre puede estar presente en la composición de prelavado en una cantidad de al menos 10 ppm, en base al peso total de la composición de prelavado, tal como al menos 100 ppm, medido como se describió anteriormente. La fuente de fluoruro libre puede estar presente en la composición de prelavado en una cantidad de no más de 5000 ppm, en base al peso total de la composición de prelavado, tal como al menos 2000 ppm. La fuente de fluoruro libre puede estar presente en la composición de prelavado en una cantidad de 10 ppm a 5000 ppm, en base al peso total de la composición de prelavado, tal como de 100 ppm a 2000 ppm.

Solución de recubrimiento

De acuerdo con la presente invención, el sistema de tratamiento puede comprender opcionalmente una solución de recubrimiento para tratar el sustrato antes de tratar el sustrato con la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB. De acuerdo con la presente invención, la solución de recubrimiento puede depositar un metal electropositivo sobre la superficie del sustrato mediante contacto del sustrato con una solución de recubrimiento de una sal metálica soluble, tal como una sal de cobre soluble, en donde el metal del sustrato se disuelve mientras que el metal en la solución, como por ejemplo cobre, se deposita sobre la superficie del sustrato.

La solución de recubrimiento referida anteriormente puede ser una solución acuosa de una sal metálica soluble en agua. De acuerdo con la presente invención, la sal metálica soluble en agua puede ser un compuesto de cobre soluble en agua. Los ejemplos de tales compuestos específicos de cobre solubles en agua, los cuales son adecuados para usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, cianuro de cobre, cianuro de cobre y potasio, sulfato de cobre, nitrato de cobre, pirofosfato de cobre, tiocianato de cobre, tetrahidrato de etilendiaminotetraacetato de cobre disodio, bromuro de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloruro de cobre, fluoruro de cobre, gluconato de cobre, citrato de cobre, lauroil sarcosinato de cobre, formiato de cobre, acetato de cobre, propionato de cobre, butirato de cobre, lactato de cobre, oxalato de cobre, fitato de cobre, tartrato 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 sodio y cobre, fluorosilicato de cobre, fluoroborato de cobre y yodato de cobre, así como también sales de cobre de ácidos carboxílicos en la serie homóloga de ácido fórmico a ácido decanoico, sales de cobre de ácidos polibásicos en la serie ácido oxálico a ácido subérico y sales de cobre de

ácidos hidroxycarboxílicos, que incluyen los ácidos glicólico, láctico, tartárico, málico y cítrico.

Cuando los iones de cobre suministrados por un compuesto de cobre soluble en agua se precipitan como una impureza en forma de sulfato de cobre, óxido de cobre, etc., puede ser preferente adicionar un agente formador de complejos que suprima la precipitación de los iones de cobre, estabilizándolos como un complejo de cobre en la solución.

De acuerdo con la presente invención, el compuesto de cobre puede adicionarse como una sal de complejo de cobre tal como $K_3Cu(CN)_4$ o Cu-EDTA, las cuales pueden estar presentes de forma estable en la solución de recubrimiento por sí mismas, pero es posible además formar un complejo de cobre que puede estar presente de forma estable en la solución de recubrimiento mediante combinación de un agente formador de complejos con un compuesto que es difícilmente soluble por sí mismo. Los ejemplos del mismo incluyen un complejo de cianuro de cobre formado por una combinación de CuCN y KCN o una combinación de CuSCN y KSCN o KCN, y un complejo de Cu-EDTA formado por una combinación de $CuSO_4$ y EDTA- Na_2 .

Con respecto a el agente formador de complejos, puede usarse un compuesto que pueda formar un complejo con iones cobre; los ejemplos de los mismos incluyen compuestos inorgánicos tales como compuestos de cianuro y compuestos de tiocianato y ácidos policarboxílicos, y los ejemplos específicos de los mismos incluyen ácido etilendiaminotetraacético, sales de ácido etilendiaminotetraacético tales como dihidrógeno etilendiaminotetraacetato disodio dihidratado, ácidos aminocarboxílicos tales como ácido nitrilotriacético y ácido iminodiacético, ácidos oxicarboxílicos tales como ácido cítrico y ácido tartárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico y glicina.

De acuerdo con la presente invención, el metal electropositivo, tal como cobre, se incluye en la solución de recubrimiento en una cantidad de al menos 1 ppm, tal como al menos 50 ppm o, en algunos casos, al menos 100 ppm de metal total (medido como metal elemental), y puede incluirse en la solución de recubrimiento en una cantidad de no más de 5000 ppm, tal como no más de 1000 ppm o, en algunos casos, no más de 500 ppm de metal total (medido como metal elemental). La cantidad de metal electropositivo en la solución de recubrimiento puede ser 1 ppm a 5000 ppm, tal como 50 ppm a 1000 ppm, tal como 100 ppm a 500 ppm.

Además de la sal metálica soluble en agua y el agente formador de complejos opcional, la solución de recubrimiento también puede incluir otros aditivos. Por ejemplo, puede usarse un estabilizador, tal como 2-mercaptobenzotiazol. Otros materiales opcionales incluyen surfactantes que funcionan como antiespumantes o agentes humectantes del sustrato. Pueden usarse surfactantes aniónicos, catiónicos, anfotéricos y/o no iónicos. También son adecuadas mezclas compatibles de tales materiales. Los surfactantes antiespumantes a menudo están presentes en niveles de hasta 1 por ciento, tal como hasta 0,1 por ciento en volumen, y los agentes humectantes a menudo están presentes en niveles de hasta 2 por ciento, tal como hasta 0,5 por ciento en volumen, en base al volumen total de la solución.

De acuerdo con la presente invención, la solución acuosa de recubrimiento puede tener un pH en la aplicación de menos de 7 y, en algunos casos, el pH puede ser 1 a 4, tal como 1,5 a 3,5. De acuerdo con la presente invención, el pH de la solución se mantiene mediante la inclusión de un ácido. El pH de la solución puede ajustarse mediante el uso de ácidos minerales, tales como ácido fluorhídrico, ácido fluorobórico y ácido fosfórico, incluidas mezclas de los mismos; ácidos orgánicos, tales como ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, ácido sulfámico o mezclas de los mismos; y bases solubles en agua o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, amoniaco o aminas tales como trietilamina, metiletilamina o mezclas de las mismas.

De acuerdo con la presente invención, la solución de recubrimiento puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de una variedad de técnicas, que incluyen, por ejemplo, sumersión o inmersión, aspersión, aspersión intermitente, sumersión seguida de aspersión, aspersión seguida de sumersión, cepillado o recubrimiento por rodillo. De acuerdo con la presente invención, puede usarse una técnica de sumersión o inmersión y la solución, cuando se aplica al sustrato de metal, está a una temperatura de 15 a 85 °C (60 a 185 °F). El tiempo de contacto puede ser de 10 segundos a cinco minutos, tal como 30 segundos a 2 minutos. Después de retirar el sustrato de la solución de recubrimiento, el sustrato puede, si se desea, lavarse con agua y secarse.

De acuerdo con la presente invención, el residuo de la solución de recubrimiento, es decir, el metal electropositivo, puede estar presente sobre el sustrato en una cantidad que varía de 1 a 1000 miligramos por metro cuadrado (mg/m^2), tal como 10 a 400 mg/m^2 . El grosor del residuo de la solución de recubrimiento puede variar, pero generalmente es muy delgado, teniendo a menudo un grosor de menos de 1 micrómetro, tal como 1 a 500 nanómetros, tal como 10 a 300 nanómetros.

Composición poslavado

De acuerdo con la presente invención, el sistema de tratamiento puede incluir opcionalmente una composición de poslavado para tratar al menos una porción del sustrato después de que el sustrato se trató con la composición de pretratamiento. La composición de poslavado puede comprender un poslavado o sellador, tal como un sellador con cromato o sin cromato, o un lavado de resina epoxi, como se conoce generalmente en la técnica. Las composiciones poslavado ilustrativas incluyen Chemseal 19, Chemseal 59 y Chemseal 100, disponibles comercialmente de PPG.

Alternativamente, la composición de poslavado puede comprender una composición de poslavado a base de zirconio, tal como una composición que comprende zirconio, zirconio y trietanolamina, o zirconio y una resina.

Opcionalmente, el sistema de tratamiento puede estar sustancialmente libre, esencialmente libre o completamente libre de fosfato. El término "sustancialmente libre" con respecto a el sistema de tratamiento significa que cada componente del sistema de tratamiento, tal como la composición alcalina acuosa y la composición de pretratamiento de metal del Grupo IVB, como se describió anteriormente, contiene menos de 25 ppm de fosfato, en base al peso total de cada componente del sistema de tratamiento, respectivamente, si contiene alguno. El término "esencialmente libre" con respecto a el sistema de tratamiento significa que cada componente del sistema de tratamiento contiene menos de 10 ppm de fosfato, respectivamente, si contiene alguno. El término "completamente libre" con respecto a el sistema de tratamiento significa que cada componente del sistema de tratamiento contiene menos de 1 ppb de fosfato, respectivamente, si contiene alguno.

Composición de recubrimiento electrodepositable

De acuerdo con la presente invención, el sistema de tratamiento puede comprender opcionalmente una composición de recubrimiento electrodepositable para recubrir el sustrato tratado.

Los baños de electrodeposición típicamente se suministran como dos componentes: (i) una mezcla de resina y (ii) una pasta. De acuerdo con la presente invención la mezcla de resina puede comprender (a) un polímero principal formador de película (*por ejemplo*, una resina que contiene grupos de sales catiónicas que contienen hidrógeno activo) que tiene grupos funcionales reactivos, (b) un agente de curado que es reactivo con los grupos funcionales en el polímero formador de película, y (c) cualquier componente adicional no pigmentado dispersable en agua.

Se conocen grandes variedades de polímeros principales formadores de película y pueden usarse en los baños de electrodeposición de la invención siempre que los polímeros sean "dispersables en agua." Como se usa en la presente, "dispersable en agua" significará que un material está adaptado a que se solubilice, disperse y/o emulsione en agua. Los polímeros principales formadores de película que se usan en la invención son de naturaleza catiónica. En otras palabras, el polímero principal formador de película comprende grupos de sales catiónicas, generalmente preparados por neutralización de un grupo funcional en el polímero formador de película con un ácido, lo cual permite que el polímero principal formador de película se electrodeposite sobre un cátodo.

Los ejemplos de polímeros principales formadores de película adecuados para usar en composiciones catiónicas de recubrimiento por electrorrecubrimiento incluyen, sin limitación, polímeros catiónicos derivados de un poliepóxido, un acrílico, un poliuretano y/o poliéster, polímeros que contienen grupos hidroxilo, polímeros que contienen grupos de sales de amina o sus combinaciones. De acuerdo con la presente invención, el polímero principal formador de película puede ser un copolímero de los polímeros enumerados en la oración precedente.

De acuerdo con la presente invención, el polímero principal formador de película puede ser un polímero catiónico (resina catiónica) que se deriva de un poliepóxido. Por ejemplo, el polímero principal formador de película puede prepararse mediante la reacción de un poliepóxido y un material que contiene grupos polihidroxilo seleccionado de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos para extender la cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxido. Como se analizará en mayor detalle más abajo, el producto de reacción puede reaccionar después con un formador de grupos de sales catiónicas para producir el polímero catiónico.

De acuerdo con la presente invención, un poliepóxido de cadena extendida típicamente se prepara como sigue: el poliepóxido y el material que contiene grupos polihidroxilo reaccionan entre sí "puros" o en presencia de un solvente orgánico inerte tal como una cetona, que incluye metilisobutil cetona y metilamil cetona, aromáticos tales como tolueno y xileno, y éteres de glicol tales como el éter dimetilico de dietilenglicol. La reacción se realiza típicamente a una temperatura de 80 °C a 160 °C por 30 a 180 minutos hasta que se obtiene un producto de reacción resinoso que contiene grupos epoxi.

De acuerdo con la presente invención, la relación de equivalentes de los reactivos (*es decir*, material que contiene grupos epoxi:polihidroxilo) está en el intervalo de 1,00:0,50 a 1,00:2,00.

De acuerdo con la presente invención, el poliepóxido típicamente tiene al menos dos grupos 1,2- epóxido. Los compuestos epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alícíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Además, los compuestos epoxi pueden contener sustituyentes tales como grupos halógeno, hidroxilo y éter.

Los ejemplos de poliepóxidos son aquellos que tienen una equivalencia de 1,2-epoxi mayor que uno y/o dos; esto es, poliepóxidos que tienen como promedio dos grupos epóxido por molécula. Los poliepóxidos adecuados incluyen éteres poliglicidilo de alcoholes polihídricos tales como polioles cíclicos y éteres poliglicidilo de fenoles polihídricos tales como bisfenol A. Estos poliepóxidos pueden producirse por eterificación de fenoles polihídricos con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Además de los fenoles polihídricos, otros

polioles cíclicos pueden usarse en la preparación de los éteres poliglicídico de polioles cíclicos. Los ejemplos de otros polioles cíclicos incluyen polioles alicíclicos, particularmente polioles cicloalifáticos tales como bisfenol A hidrogenado, 1,2-ciclohexanodiol y 1,2-bis(hidroximetil)ciclohexano.

De acuerdo con la presente invención, los poliepóxidos tienen pesos equivalentes de epóxido ≥ 180 . De acuerdo con la presente invención, los poliepóxidos pueden tener pesos equivalentes de epóxido ≤ 2000 . De acuerdo con la presente invención, los poliepóxidos pueden tener pesos equivalentes de epóxido en un intervalo entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones precedentes, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, los poliepóxidos pueden tener intervalos de pesos equivalentes de epóxido de 186 a 1200.

Los polímeros acrílicos que contienen grupos epoxi también pueden usarse en la presente invención. De acuerdo con la presente invención, los polímeros acrílicos que contienen grupos epoxi tienen un peso equivalente de epoxi ≥ 750 , tal como un peso equivalente de epoxi de ≤ 2000 . De acuerdo con la presente invención, el polímero acrílico que contiene un grupo epoxi tiene un peso equivalente de epoxi en el intervalo entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones precedentes, incluidos los valores mencionados.

Los ejemplos de materiales que contienen grupos polihidroxi que se usan para extender la cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxido (es decir, a través de una reacción hidroxilo-epoxi) incluyen materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos. Los ejemplos de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos son polioles simples tales como neopentilglicol; polioles de poliéster tales como los descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,148,772; polioles de poliéter tales como los descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,468,307; y dioles de uretano tales como los descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,931,157. Los ejemplos de materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos son los fenoles polihídricos tales como Bisfenol A, floroglucinol, catecol, y resorcinol. También pueden usarse mezclas de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos.

El polímero principal formador de película puede contener grupos de sales catiónicas, que pueden incorporarse a la molécula de resina como sigue: El producto resinoso de reacción preparado como se describió anteriormente se hace reaccionar posteriormente con un formador de grupos de sales catiónicas. Por "formador de grupos de sales catiónicas" se entiende un material el cual es reactivo con grupos epoxi y el cual puede acidificarse antes, durante, o después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sales catiónicas. Ejemplos de materiales adecuados incluyen aminas tales como aminas primarias o secundarias las cuales pueden acidificarse después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sal de amina, o aminas terciarias las cuales pueden acidificarse antes de la reacción con los grupos epoxi y que después de la reacción con los grupos epoxi forman grupos de sal de amonio cuaternario. Los ejemplos de otros formadores de grupos de sales catiónicas son los sulfuros que pueden mezclarse con ácido antes de la reacción con los grupos epoxi y formar grupos de sales de sulfonio ternarias en la reacción subsecuentemente con los grupos epoxi.

Cuando se usan aminas como formadores de sales catiónicas, pueden usarse monoaminas, aminas que contienen hidroxilo, poliaminas o sus combinaciones.

Las aminas terciarias y secundarias se usan con más frecuencia que las aminas primarias porque las aminas primarias son polifuncionales con respecto a los grupos epoxi y tienen una mayor tendencia a gelificar la mezcla de reacción. Si se usan poliaminas o aminas primarias, estas pueden usarse en un exceso estequiométrico sustancial respecto a la funcionalidad epoxi en el poliepóxido para evitar la gelificación y el exceso de amina puede eliminarse de la mezcla de reacción mediante extracción al vacío u otra técnica al final de la reacción. El epoxi puede adicionarse a la amina para garantizar un exceso de amina.

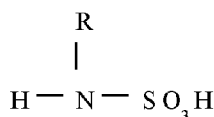
Los ejemplos de aminas que contienen hidroxilo incluyen, pero no se limitan a, alcanolaminas, dialcanolaminas, alquil alcanolaminas, y aralquil alcanolaminas que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tal como 1 a 6 átomos de carbono, en cada uno de los grupos alcohol, alquilo y arilo. Los ejemplos específicos incluyen etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, N-feniletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, 3-aminopropildietanolamina y N-(2-hidroxietil)-piperazina.

También pueden usarse aminas tales como mono, di y trialkilaminas y arilalkilaminas mixtas que no contienen grupos hidroxilo o aminas sustituidas con grupos distintos a hidroxilo que no afectan negativamente la reacción entre la amina y el epoxi. Los ejemplos específicos incluyen etilamina, metiletilamina, trietilamina, N-bencildimetilamina, dicocoamina, 3-dimetilaminopropilamina y N,N-dimetilciclohexilamina.

También pueden usarse mezclas de las aminas mencionadas anteriormente en la presente invención.

La reacción de una amina primaria y/o secundaria con el poliepóxido tiene lugar al mezclar la amina y el poliepóxido. La amina puede adicionarse al poliepóxido o viceversa. La reacción puede realizarse en seco o en presencia de un solvente adecuado tal como metil isobutil cetona, xileno, o 1-metoxi-2-propanol. La reacción es generalmente exotérmica y puede ser deseable el enfriamiento. Sin embargo, puede hacerse un calentamiento hasta una temperatura moderada que varía de 50 °C a 150 °C para acelerar la reacción.

El producto de reacción de la amina primaria y/o secundaria y el poliepóxido se hace catiónico y dispersable en agua por neutralización al menos parcial con un ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos. Los ejemplos de ácidos orgánicos adecuados no limitantes incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido metanosulfónico, y ácido láctico. Los ejemplos de ácidos inorgánicos adecuados no limitantes incluyen ácido fosfórico y ácido sulfámico. Por "ácido sulfámico" se entiende el propio ácido sulfámico o derivados del mismo, tales como aquellos que tienen la fórmula:



en donde R es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 4 átomos de carbono.

Debe observarse que las mezclas de los ácidos mencionados anteriormente en la presente invención también pueden usarse.

El grado de neutralización de la composición catiónica de recubrimiento electrodepositable varía con el producto de reacción particular implicado. Sin embargo, debe usarse suficiente ácido para dispersar la composición de recubrimiento electrodepositable en agua. Típicamente, la cantidad de ácido usado proporciona al menos 20 por ciento de toda la neutralización total. El exceso de ácido también puede usarse más allá de la cantidad requerida para una neutralización total de 100 por ciento. Por ejemplo, la cantidad de ácido usado para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable puede ser ≥ 1 % en base a las aminas totales en la composición de recubrimiento electrodepositable, y la cantidad de ácido usado para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable puede ser ≤ 100 % en base a las aminas totales en la composición de recubrimiento electrodepositable. De acuerdo con la presente invención, la cantidad total de ácido usado para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable está en el intervalo entre cualquier combinación de valores, los cuales se mencionaron en las oraciones precedentes, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, la cantidad total de ácido usado para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable puede ser 20 %, 35 %, 50 %, 60 % u 80 % en base a las aminas totales en la composición de recubrimiento electrodepositable.

En la reacción de una amina terciaria con un poliepóxido, la amina terciaria puede pre-reaccionar con el ácido neutralizante para formar la sal de amina y después la sal de amina reacciona con el poliepóxido para formar una resina que contiene grupos de sales cuaternarias. La reacción se realiza mediante mezclado de la sal de amina con el poliepóxido en agua. Típicamente, el agua está presente en una cantidad que varía de 1,75 % a 20 % en peso en base a los sólidos totales de la mezcla de reacción.

En la formación de la resina que contiene grupos de sales de amonio cuaternarias, la temperatura de reacción puede variarse desde la temperatura más baja a la que se producirá la reacción, generalmente a temperatura ambiente o ligeramente por encima, hasta una temperatura máxima de 100 °C (a presión atmosférica). A presiones más altas, pueden usarse temperaturas de reacción más altas. La temperatura de reacción puede variar de 60 °C a 100 °C. Pueden usarse solventes tales como un éster impedido estéricamente, éter o cetona impedida estéricamente, pero su uso no es necesario.

Además de las aminas primarias, secundarias y terciarias descritas anteriormente, una porción de la amina que reacciona con el poliepóxido puede ser una cetimina de una poliamina, tal como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 4,104,147, columna 6, línea 23 a columna 7, línea 23. Los grupos cetimina se descomponen al dispersar el producto de reacción de resina de amina-epoxi en agua, n, al menos una porción de los hidrógenos activos presentes en la resina (a) comprende grupos de amina primaria derivados de la reacción de un compuesto que contiene cetimina y un material que contiene grupos epoxi tales como los descritos anteriormente.

Además de las resinas que contienen sales de amina y grupos de sales de amonio cuaternarias, en la composición de la presente invención pueden usarse polímeros catiónicos que contienen grupos sulfonio ternarios. Los ejemplos de estas resinas y su método de preparación se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 3,793,278 y 3,959,106.

Las resinas adecuadas que contienen grupos de sales catiónicas que contienen hidrógeno activo, pueden incluir copolímeros de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido (met)acrílico opcionalmente junto con uno o más de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Los ésteres de alquilo adecuados de ácido acrílico o ácido (met)acrílico incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados adecuados incluyen nitrilos tales como acrilonitrilo y (met)acrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo. Pueden usarse monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad ácido y anhídrido tales como ácido acrílico, ácido o anhídrido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido o anhídrido maleico o ácido fumárico. También son adecuados los monómeros con funcionalidad amida que incluyen acrilamida, (met)acrilamida y (met)acrilamidas sustituidas con N-alquilo. Pueden

usarse compuestos vinil aromáticos tales como estireno y viniltolueno siempre que no se requiera un alto nivel de resistencia a la fotodegradación del polímero.

Pueden incorporarse grupos funcionales tales como grupos hidroxilo y amino al polímero acrílico mediante el uso de monómeros funcionales tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo o acrilatos y metacrilatos de aminoalquilo. Los grupos funcionales epóxido (para la conversión en grupos de sal catiónica) pueden incorporarse al polímero acrílico mediante el uso de monómeros funcionales tales como acrilato y metacrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 2-etil(met)acrilato de (3,4-epoxiciclohexilo), o alil glicidil éter. Alternativamente, pueden incorporarse grupos funcionales epóxido al polímero acrílico mediante la reacción de grupos carboxilo en el polímero acrílico con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorohidrina.

El polímero acrílico puede prepararse mediante técnicas tradicionales de polimerización iniciada por radicales libres, tales como la polimerización en solución o emulsión, como se conoce en la técnica, mediante el uso de catalizadores adecuados que incluyen peróxidos orgánicos y compuestos de tipo azo y opcionalmente agentes de transferencia de cadena tales como dímero de alfa-metilestireno y dodecil mercaptano terciario. Los polímeros acrílicos adicionales los cuales son adecuados para formar el polímero catiónico que contiene hidrógeno activo y que pueden usarse en las composiciones de recubrimiento electrodepositables de la presente invención incluyen las resinas descritas en las patentes de Estados Unidos núms. 3,455,806 y 3,928,157.

Como se indicó anteriormente, el polímero principal formador de película también puede derivarse de un poliuretano. Entre los poliuretanos los cuales pueden usarse están los polioles poliméricos los cuales generalmente se preparan mediante la reacción de polioles de poliéster o polioles acrílicos tales como los mencionados anteriormente con un poliisocianato de manera que la relación de equivalentes de OH/NCO sea mayor que 1:1, de modo que en el producto estén presentes grupos hidroxilo libres. También pueden usarse alcoholes polihídricos más pequeños tales como los descritos anteriormente para usar en la preparación del poliéster en su lugar o en combinación con los polioles poliméricos.

Los ejemplos de polímeros adecuados de poliuretano para formar el polímero catiónico que contiene hidrógeno activo incluyen los polímeros de poliuretano, poliurea y poli(uretano-urea) preparados mediante la reacción de polioles de poliéter y/o poliaminas de poliéter con poliisocianatos. Tales polímeros de poliuretano se describen en la patente de Estados Unidos núm. 6,248,225.

Los grupos funcionales epóxido pueden incorporarse al poliuretano mediante métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los grupos epóxido pueden incorporarse mediante la reacción de glicidol con grupos isocianato libres.

Los poliuretanos que contienen grupos sulfonio también pueden prepararse por reacción al menos parcial de compuestos de sulfuro con funcionalidad hidroxilo, tales como tiodiglicol y tiodipropanol, lo cual resulta en la incorporación de azufre a la cadena principal polimérica. El polímero que contiene azufre reacciona después con un compuesto epoxi monofuncional en presencia de ácido para formar el grupo sulfonio. Los compuestos epoxi monofuncionales apropiados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, glicidol, éter de fenilglicidilo y CARDURA E, disponible de Resolution Performance Products.

Además de derivar de un poliepóxido o de un poliuretano, el polímero principal formador de película también puede derivarse de un poliéster. Tales poliésteres pueden prepararse de una manera conocida mediante condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados usados para preparar el poliéster incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, pueden usarse equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos, donde existan, o ésteres alquílicos inferiores de los ácidos tales como los ésteres metílicos. Además, los hidroxiácidos y/o lactonas, tales como la caprolactona y/o el ácido 12-hidroxiesteárico, también pueden usarse como componentes del poliéster.

Los poliésteres contienen una porción de grupos hidroxilo libres (que resultan del uso de alcohol polihídrico en exceso y/o polioles superiores durante la preparación del poliéster) los cuales están disponibles para reacciones de curado.

Los grupos funcionales epóxido pueden incorporarse al poliéster mediante la reacción de grupos carboxilo en el poliéster con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina. Alternativamente, un poliéster con funcionalidad de ácido puede incorporarse a un polímero epoxi mediante la reacción de los grupos carboxilo con un exceso de poliepóxido.

Los grupos de sales de sulfonio pueden introducirse mediante la reacción de un polímero que contiene grupos epoxi de los tipos descritos anteriormente con un sulfuro en presencia de un ácido, como se describe en las patentes de Estados Unidos núms. 3,959,106 y 4,715,898. Los grupos sulfonio pueden introducirse en las cadenas principales de poliéster descritas mediante el uso de condiciones de reacción similares.

De acuerdo con la presente invención, el polímero principal formador de película puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de $\geq 40\%$ en peso en base al peso de los sólidos totales de la mezcla de resina presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable. De acuerdo con la presente invención, el polímero principal formador de película puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de $\leq 95\%$ en peso en base al peso de los sólidos totales de la mezcla de resina presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable. De acuerdo con la presente invención, el por ciento en peso del polímero principal formador de película en la composición de recubrimiento electrodepositable puede variar entre cualquier combinación de valores que se mencionaron en las oraciones precedentes, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, el polímero principal formador de película puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad que varía de 50% a 75% en peso en base al peso de los sólidos totales de la mezcla de resina presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable.

Como se indicó anteriormente, además del (a) polímero principal formador de película, la mezcla de resina que comprende además (b) un agente de curado (agente de reticulación) que es reactivo con los grupos funcionales reactivos, tales como grupos hidrógeno activos, en el polímero principal formador de película. Se entiende que un experto en la técnica puede determinar un agente de curado apropiado para un polímero principal formador de película particular en base a la funcionalidad del polímero principal formador de película. Por ejemplo, los agentes de curado que pueden usarse con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, uretano, isocianato, éster o sus combinaciones.

Se debe entender que los ejemplos de agentes de curado no limitantes de uretano incluyen los productos de (i) una reacción de amina-carbonato y/o (ii) una reacción de isocianato-alcohol.

Los ejemplos de carbonatos cíclicos adecuados no limitantes que pueden usarse para formar el agente de curado de uretano incluyen, sin limitación, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno o sus combinaciones. Los ejemplos de carbonatos acíclicos adecuados no limitantes que pueden usarse para formar el uretano incluyen, sin limitación, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo, carbonato de dipropilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de dibutilo o sus combinaciones. De acuerdo con la presente invención, el carbonato acíclico puede comprender carbonato de dimetilo. Los ejemplos de aminas adecuadas no limitantes que pueden usarse para formar el uretano incluyen, sin limitación, dietilentriamina, dipropilentriamina, bis-hexametilentriamina, isoforona diamina, 4'-bis-aminociclohexilamina, xililendiamina, N-hidroxi-etilendiamina, hexametilentriamina, tris-aminoetilamina o sus combinaciones. De acuerdo con la presente invención, el agente de curado puede ser un producto de reacción de una poliamina y un carbonato cíclico, y las aminas primarias de la poliamina pueden reaccionar con el carbonato cíclico. De acuerdo con la presente invención, el producto de reacción de la poliamina y el carbonato cíclico puede reaccionar después con un polímero epoxifuncional tal como los usados para preparar el vehículo principal y/o el vehículo de trituración. Específicamente, la amina secundaria del producto de reacción puede reaccionar con el grupo epoxifuncional del polímero epoxifuncional.

Los ejemplos de isocianatos adecuados no limitantes que pueden usarse para formar el agente de curado de uretano incluyen, sin limitación, diisocianato de tolueno, difenil 4,4'-diisocianato de metilen, isoforona diisocianato, hexameten diisocianato, diisocianato dexilileno, tetrametilxililen diisocianato, diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como 1,4-tetrametilen diisocianato, norbornano diisocianato, y 1,6-hexametilen diisocianato, isoforona diisocianato y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato), diisocianatos aromáticos tales como p-fenilen diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato y 2,4- o 2,6-tolueno diisocianato, poliisocianatos superiores tales como trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, 1,2,4-benceno triisocianato y polimetilen polifenil isocianato, y trímeros de 1,6-hexametilendiisocianato, o sus combinaciones. Se debe señalar que los dímeros, trímeros y materiales funcionales superiores de estos isocianatos también pueden usarse en la presente invención. Los ejemplos de alcoholes adecuados no limitantes que pueden usarse para formar el uretano incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, éteres de glicol y otros alcoholes.

Como se indicó anteriormente, los agentes de curado adecuados para polímeros que contienen grupos de sales de amina, polímeros acrílicos catiónicos y/o polímeros que contienen grupos hidroxil incluyen isocianatos así como también isocianatos bloqueados. Se debe señalar que, como se usa en la presente, "isocianatos" también incluye poliisocianatos y viceversa. El agente de curado de tipo poliisocianato puede ser un poliisocianato completamente bloqueado sustancialmente sin grupos isocianato libres, o este puede estar parcialmente bloqueado y reaccionar con la cadena principal de la resina como se describió en la patente de Estados Unidos 3,984,299. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático, aromático o sus combinaciones. De acuerdo con la presente invención, pueden usarse diisocianatos, aunque pueden usarse otros poliisocianatos superiores en su lugar de o en combinación con diisocianatos.

También pueden usarse prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles tales como neopentilglicol y trimetilolpropano o con polioles poliméricos tales como dioles y trioles de policaprolactona (relación de equivalentes de NCO/OH mayor de uno). Puede usarse una mezcla de difenilmetano-4,4'-diisocianato y polimetilen polifenil isocianato.

Puede usarse cualquier alcohol o poliol adecuado como agente de bloqueo para el poliisocianato en la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención siempre y cuando el agente se desbloquee a la temperatura de curado y siempre que no se forme un producto gelificado. Por ejemplo, los alcoholes adecuados incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol, alcohol isopropílico, butanol, 2-etilhexanol, butoxietanol, hexiloxietanol, 2-etilhexiloxietanol, n-butanol, ciclohexanol fenil carbinol, metilfenil carbinol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, el agente de bloqueo comprende uno o más 1,3-glicoles y/o 1,2-glicoles. De acuerdo con la presente invención, el agente de bloqueo puede comprender uno o más 1,2-glicoles, típicamente uno o más 1,2-glicoles C₃ a C₆. Por ejemplo, el agente de bloqueo puede seleccionarse de al menos uno de 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,2-pentanodiol, timetilpentano diol y/o 1,2-hexanodiol.

De acuerdo con la presente invención, los agentes de curado de poliisocianato pueden usarse junto con los polímeros catiónicos principales formadores de película en cantidades de $\geq 5\%$ en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina del baño de electrodeposición. De acuerdo con la presente invención, los agentes de curado poliisocianato pueden usarse junto con los polímeros catiónicos principales formadores de película en cantidades de $\leq 60\%$ en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina del baño de electrodeposición. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de polímero principal formador de película puede estar en intervalos entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones precedentes, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, los agentes de curado poliisocianato pueden usarse junto con los polímeros catiónicos principales formadores de película en una cantidad que varía de 20 % a 50 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina del baño de electrodeposición.

Otros agentes de bloqueo adecuados incluyen oximas tales como metil etil cetoxima, oxima de acetona y oxima de ciclohexanona y lactamas tales como épsilon-caprolactama.

Como se indicó anteriormente, el agente de curado que se usa en la presente invención puede ser un agente de curado de tipo éster. Se debe señalar que, como se usa en la presente, "éster" también incluye poliésteres. En consecuencia, el agente de curado de tipo éster puede ser un agente de curado de tipo poliéster. Los agentes de curado de tipo poliéster adecuados incluyen materiales que tienen más de un grupo éster por molécula. Los grupos éster están presentes en una cantidad suficiente para efectuar la reticulación, por ejemplo, a temperaturas de hasta 250 °C y tiempos de curado de hasta 90 minutos. Debe entenderse que las temperaturas de curado y los tiempos de curado aceptables serán dependiente de los sustratos a recubrir y sus usos finales.

Los compuestos generalmente adecuados como agente de curado de poliéster pueden ser poliésteres de ácidos policarboxílicos. Los ejemplos no limitantes incluyen ésteres de bis(2-hidroxiálquilo) de ácidos dicarboxílicos, tales como azelato de bis(2-hidroxi-butilo) y tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo); trimetilato de tri(2-etilhexanoilo); y ésteres poli(2-hidroxiálquilo) de semiésteres ácidos preparados a partir de un anhídrido de ácido dicarboxílico y un alcohol, que incluye alcoholes polihídricos. Este último tipo es adecuado para proporcionar un poliéster con una funcionalidad final de más de 2. Un ejemplo adecuado incluye un poliéster preparado haciendo reaccionar primero cantidades equivalentes del anhídrido de ácido dicarboxílico (por ejemplo, anhídrido succínico o anhídrido ftálico) con un alcohol trihídrico o tetrahídrico, tal como glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol, a temperaturas más abajo de 150 °C, y haciendo reaccionar después el poliéster ácido con al menos una cantidad equivalente de un epoxi alceno, tal como 1,2-epoxi butano, óxido de etileno u óxido de propileno. El agente de curado de tipo poliéster (ii) puede comprender un anhídrido. Otro poliéster adecuado comprende un tereftalato inferior de polialquilenglicol terminado en 2-hidroxiálquilo.

De acuerdo con la presente invención, el agente de curado de poliéster puede comprender al menos un grupo éster por molécula en la cual el átomo de carbono adyacente al hidroxilo esterificado tiene un grupo hidroxilo libre.

También es adecuado el poliéster tetrafuncional preparado a partir del semiéster intermedio preparado mediante la reacción de anhídrido trimelítico y propilenglicol (relación molar 2:1), después mediante la reacción del producto intermedio con 1,2-epoxi butano y el éster glicídico de ácidos monocarboxílicos ramificados.

De acuerdo con la presente invención, cuando la resina que contiene hidrógeno activo comprende grupos de sales catiónicas, el agente de curado de poliéster puede estar sustancialmente libre de ácido. Para los propósitos de la presente invención, "sustancialmente libre de ácido" significa tener menos de 0,2 meq/g de ácido. Para los sistemas acuosos, por ejemplo para el electrorrecubrimiento catódico, composiciones de recubrimiento, los agentes de curado adecuados de poliéster pueden incluir poliésteres no ácidos preparados a partir de un anhídrido de ácido policarboxílico, uno o más glicoles, alcoholes, monoéteres de glicol, polioles y/o monoepóxidos.

Los anhídridos policarboxílicos adecuados pueden incluir anhídridos de ácidos dicarboxílicos, tales como anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico y dianhídrido piromelítico. Pueden usarse mezclas de anhídridos.

Los alcoholes adecuados pueden incluir alcoholes lineales, cíclicos o ramificados. Los alcoholes pueden ser de naturaleza alifática, aromática o aralifática. Como se usa en la presente descripción, los términos glicoles y monoepóxidos pretenden incluir compuestos que contienen no más de dos grupos de alcohol por molécula los cuales pueden reaccionar con funciones de ácido carboxílico o anhídrido a una temperatura más abajo de 150 °C.

Los monoepóxidos adecuados pueden incluir ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos ramificados. Además, pueden usarse óxidos de alquileo, tales como óxido de etileno u óxido de propileno. Los glicoles adecuados pueden incluir, por ejemplo, etilenglicol y polietilenglicoles, propilenglicol y polipropilenglicoles y 1,6-hexanodiol. Pueden usarse mezclas de glicoles.

Los poliésteres no ácidos pueden prepararse, por ejemplo, mediante la reacción, en una o más etapas, de anhídrido trimelítico (TMA) con ésteres glicidilo de ácidos monocarboxílicos ramificados en una relación molar de 1:1,5 a 1:3, si se desea con la ayuda de un catalizador de esterificación tal como octoato estannoso o bencil dimetilamina, a temperaturas de 50-150 °C. Adicionalmente, el anhídrido trimelítico puede reaccionar con 3 equivalentes molares de un monoalcohol tal como 2-etilhexanol.

Alternativamente, el anhídrido trimelítico (1 mol) puede reaccionar primero con un glicol o un éter monoalquilo de glicol, tal como el éter monobutilo de etilenglicol en una relación molar de 1:0,5 a 1:1, después de lo cual el producto se deja reaccionar con 2 moles de ésteres de glicidílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados. Además, el anhídrido de ácido policarboxílico, es decir, aquellos que contienen dos o tres funciones carboxilo por molécula) o una mezcla de anhídridos de ácidos policarboxílicos puede reaccionar simultáneamente con un glicol, tal como 1,6-hexanodiol y/o un monoéter de glicol y monoepóxido, después de lo cual el producto puede reaccionar con monoepóxidos, si se desea. Para composiciones acuosas, estos poliésteres no ácidos también pueden modificarse con poliaminas tales como dietilentriamina para formar poliésteres de amida. Dichos poliésteres "modificados con amina" pueden incorporarse en los aductos lineales o ramificados de amina descritos anteriormente para formar ésteres de aductos de amina autocurables.

Los poliésteres no ácidos de los tipos descritos anteriormente típicamente son solubles en solventes orgánicos, y típicamente pueden mezclarse fácilmente con la resina principal formadora de película descrita anteriormente.

Los poliésteres adecuados para usar en un sistema acuoso o mezclas de tales materiales se dispersan en agua típicamente en presencia de resinas que comprenden grupos de sales catiónicas.

De acuerdo con la presente invención, el agente de curado usado en la composición de electrorrecubrimiento puede ser el agente de curado como se describió en la patente de Estados Unidos. Núm. 5,902,473.

De acuerdo con la presente invención, al menos una porción del agente de curado puede unirse químicamente al polímero principal formador de película. De acuerdo con la presente invención, el agente de curado puede que no se una químicamente al polímero principal formador de película y se adiciona como aditivo a la composición de recubrimiento electrodepositable.

La pasta de pigmento puede tener uno o más pigmentos, un polímero dispersable en agua y, opcionalmente, aditivos tales como surfactantes, agentes humectantes, catalizadores, auxiliares de dispersión o sus combinaciones. Se debe señalar que el polímero dispersable en agua de la pasta de pigmento puede ser igual o diferente al polímero principal formador de película en la mezcla de resina. La composición de pigmento usada en la pasta de pigmento puede ser de tipo convencional que comprende pigmentos de, por ejemplo, óxidos de hierro, cromato de estroncio, negro de carbón, polvo de carbón, dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, así como también pigmentos de color tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio, amarillo de cromo y similares. De acuerdo con la presente invención, la composición de pigmento puede comprender pigmentos con efecto tales como, pero no limitado a, pigmentos electroconductores y/o fotocrómicos. El contenido de pigmento de la dispersión generalmente se expresa como una relación pigmento-a- resina. En la práctica de la invención, cuando se emplea pigmento, la relación de pigmento-a-resina está generalmente dentro de un intervalo de aproximadamente 0,02:1 a 1:1. Los otros aditivos mencionados anteriormente generalmente están en la dispersión en cantidades de aproximadamente 0,01 % a 3 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina.

El primer y segundo componentes del baño de electrodeposición se dispersan juntos en un medio acuoso que comprende agua y, generalmente, solventes coalescentes para formar el baño de electrodeposición. Los solventes coalescentes útiles que pueden usarse en el baño de electrodeposición incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y/o cetonas. De acuerdo con la presente invención, los solventes coalescentes incluyen alcoholes, polioles y cetonas. Los solventes coalescentes específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etilen y propilenglicol y los éteres monoetílico, monobutílico y monohexílico de etilenglicol. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de solvente coalescente usado en el baño de electrodeposición puede ser $\geq 0,01$ % en peso en base al peso total del medio acuoso usado para fabricar el baño de electrodeposición. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de solvente coalescente usado en el baño de electrodeposición puede ser ≤ 25 % en peso en base al peso total del medio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de solvente coalescente usado en el baño de

electrodeposición puede variar entre cualquier combinación de valores, los cuales se mencionaron en las oraciones precedentes, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, la cantidad de solvente coalescente usado en el baño de electrodeposición puede variar de 0,05 % a 5 % en peso en base al peso total del medio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición.

Como se mencionó anteriormente, la presente descripción también está dirigida a sistemas y métodos para tratar una variedad de sustratos. Los sustratos adecuados usados en los sistemas y métodos de tratamiento y de la presente invención incluyen sustratos de metal, sustratos de aleaciones de metal y/o sustratos metalizados, tales como plástico niquelado. De acuerdo con la presente invención, el metal o la aleación de metal pueden comprender acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con zinc metálico, compuestos de zinc, o aleaciones de zinc, tales como acero electrogalvanizado, acero galvanizado por sumersión en caliente, acero galvanizado, y acero chapado con aleación de zinc. Las aleaciones de aluminio de las series 2XXX, 5XXX, 6XXX, o 7XXX, así como también las aleaciones de aluminio revestidas y las aleaciones de aluminio fundido de la serie A356 también pueden usarse como sustrato. El sustrato usado en la presente invención puede comprender, además, titanio y/o aleaciones de titanio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen cobre y magnesio, así como también aleaciones de estos materiales. Los sustratos de metal adecuados para usar en la presente invención incluyen aquellos que se usan a menudo en el ensamblaje de cuerpos vehiculares (por ejemplo, sin limitación, puerta, panel del cuerpo, tapa del compartimiento de la cajuela, panel del techo, capó, techo y/o larguerillos, remaches, componentes de tren de aterrizaje y/o superficies usadas en una aeronave), un marco de vehículo, partes de vehículos, motocicletas, ruedas, pequeñas partes de metal, que incluyen sujetadores, es decir, tuercas, tornillos, tuercas de husillo, pernos, clavos, sujetadores, botones, y similares, estructuras y componentes industriales tales como electrodomésticos, que incluyen lavadoras, secadoras, refrigeradores, estufas, lavavajillas y similares, equipos agrícolas, equipos para césped y jardín, unidades de aire acondicionado, unidades de bomba de calor, muebles para césped y otros artículos. Como se usa en la presente descripción, "vehículo" o sus variaciones incluyen, pero no se limitan a, aeronaves civiles, comerciales y militares, y/o vehículos terrestres tales como automóviles, motocicletas, y/o camiones. Además, el sustrato de metal que se trata mediante los métodos de la presente invención puede ser un borde cortado de un sustrato que es de cualquier otra manera tratado y/o recubierto sobre el resto de su superficie. El sustrato de metal tratado de acuerdo con los métodos de la presente invención puede tener por ejemplo la forma de una lámina de metal o una parte fabricada.

La composición de recubrimiento electrodeponible de la presente invención puede aplicarse sobre varios sustratos, tales como aquellos descritos anteriormente. En consecuencia, la presente invención se dirige además a un sustrato que se recubre, al menos en parte, con la composición de recubrimiento electrodeponible descrita en la presente descripción. Se debe entender que la composición de recubrimiento por electrorrecubrimiento puede aplicarse sobre un sustrato como una monocapa de recubrimiento o como una capa de recubrimiento en un compuesto de recubrimiento multicapas. De acuerdo con la presente invención, al menos una porción de la superficie de metal sobre la que se aplica el recubrimiento puede pretratarse con una composición de pretratamiento de fosfato, tal como pretratamiento con fosfato de zinc, o una composición de pretratamiento de metal del Grupo IVB.

Además, la composición de recubrimiento electrodeponible de la presente invención puede aplicarse sobre el sustrato para impartir una amplia variedad de propiedades tales como, pero no limitadas a, resistencia a la corrosión, resistencia a impactos, capacidad de relleno (es decir, capacidad para ocultar la rugosidad subyacente del sustrato), resistencia a la abrasión, daño por impacto, resistencia al calor y/o al fuego, resistencia química, resistencia a la luz UV y/o integridad estructural.

La composición de recubrimiento electrodeponible puede aplicarse mediante inmersión del sustrato en un baño de electrodeposición con el sustrato sirviendo como electrodo en comunicación eléctrica con un contra-electrodo, y aplicando un potencial eléctrico al sistema para depositar la composición de recubrimiento electrodeponible sobre la superficie del sustrato. En dependencia de sustrato, la composición de recubrimiento electrodeponible puede aplicarse (es decir, se electrodeposita) sobre un sustrato mediante el uso de una tensión que puede estar en el intervalo de 1 voltio a varios miles de voltios. De acuerdo con la presente invención, la tensión que se usa esta en el intervalo de 50 voltios a 500 voltios. Además, la densidad de corriente puede estar entre 0,5 amperios y 5 amperios por pie cuadrado. Sin embargo, se entenderá que la densidad de corriente tiende a disminuir durante la electrodeposición, lo cual es una indicación de la formación de una película aislante.

Después de aplicar el recubrimiento sobre el sustrato mediante electrodeposición, el recubrimiento puede curarse mediante el horneado del sustrato a una temperatura elevada que varía de 90 °C a 260 °C por un período de tiempo que varía de 1 minuto a 40 minutos.

La composición de recubrimiento electrodeponible de la presente invención puede usarse en una capa de electrorrecubrimiento que es parte de un compuesto de recubrimiento multicapas que comprende un sustrato con varias capas de recubrimiento. Las capas de recubrimiento podrían incluir una capa de pretratamiento, tal como una capa de fosfato (por ejemplo, una capa de fosfato de zinc), o una capa de pretratamiento de metal del Grupo IVB, como se describió anteriormente, una capa de electrorrecubrimiento la cual resulta de la composición de recubrimiento electrodeponible de la presente invención, y capas de recubrimiento de acabado adecuadas (por ejemplo, recubrimiento base, capa de recubrimiento transparente, monorrecubrimiento pigmentado y composiciones

compuestas de color-más-transparencia). Se entiende que las capas de recubrimiento de acabado adecuadas incluyen cualquiera de las conocidas en la técnica, y cada una independientemente puede ser a base de agua, a base de solvente, en forma de partículas sólidas (es decir, una composición de recubrimiento en polvo), o en forma de una suspensión de polvo. El recubrimiento de acabado incluye típicamente un polímero formador de película, material de reticulación y, si es un recubrimiento base o una capa de monorrecubrimiento coloreada, uno o más pigmentos. De acuerdo con la presente invención, la capa de imprimación se dispone entre la capa de electrorrecubrimiento y la capa de recubrimiento base. De acuerdo con la presente invención, una o más de las capas de recubrimiento de acabado se aplican sobre una capa subyacente sustancialmente no curada. Por ejemplo, puede aplicarse una capa de recubrimiento transparente sobre al menos una porción de una capa de recubrimiento base sustancialmente no curada (húmedo-sobre- húmedo) y ambas capas pueden curarse simultáneamente en un proceso aguas abajo.

Además, las capas de recubrimiento de acabado se pueden aplicar directamente sobre la capa de recubrimiento electrodepositable. En otras palabras, el sustrato carece de una capa de imprimación. Por ejemplo, una capa de recubrimiento base puede aplicarse directamente sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento electrodepositable.

También se entenderá que las capas de recubrimiento de acabado pueden aplicarse sobre una capa subyacente a pesar del hecho de que la capa subyacente no se ha curado completamente. Por ejemplo, puede aplicarse una capa de recubrimiento transparente sobre una capa de recubrimiento base aunque la capa de recubrimiento base no se haya sometido a una etapa de curado. Ambas capas pueden curarse después durante una etapa de curado subsecuente, y de esta manera se elimina la necesidad de curar la capa de recubrimiento base y la capa de recubrimiento transparente separadamente.

De acuerdo con la presente invención, pueden estar presentes ingredientes adicionales tales como colorantes y rellenos en las diversas composiciones de recubrimiento de las que resultan las capas recubrimiento de acabado. Puede usarse cualquier colorante y rellenos adecuados. Por ejemplo, el colorante puede adicionarse al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención. Se debe señalar que, en general, el colorante puede estar presente en una capa del compuesto multicapas en cualquier cantidad suficiente para impartir la propiedad, el efecto visual y/o de color deseados.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, tintes y tinturas, tales como aquellas usadas en la industria de pinturas y/o enumerados en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (Dry Color Manufacturers Association, DCMA), así como también composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable bajo las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse a los recubrimientos por trituración o mezclado simple. Los colorantes pueden incorporarse por trituración al recubrimiento mediante el uso de un vehículo de trituración, tal como un vehículo de trituración acrílico, el uso del cual será familiar para un experto en la técnica.

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de dioxazina de carbazol, sales de tipo azo, monoazo, disazo, naftol AS, (lacas), bencimidazolona, condensación, complejos de metal, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol, pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, dicetopirrol pirrol rojo ("DPP rojo BO"), dióxido de titanio, negro de carbón, óxido de zinc, etc., y pigmentos orgánicos e inorgánicos opacantes de UV tales como óxido de hierro, óxido de hierro rojo transparente o amarillo, azul de ftalocianina y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "relleno de color" pueden usarse indistintamente.

Los ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, aquellos que son a base de solventes y/o acuosos tales como tintes ácidos, tintes azoicos, tintes básicos, tintes directos, tintes dispersos, tintes reactivos, tintes de solventes, tintes de azufre, tintes mordientes, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbeno y trifenilmetano.

Los ejemplos de tintas incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en portadores a base de agua o miscibles con agua, tales como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente de Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponible comercialmente de la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como indicó anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorantes que producen un color visible deseado y/u opacidad y/o efecto visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse mediante la molienda de los pigmentos orgánicos o inorgánicos de partida con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas de ejemplo y los métodos para fabricarlas se identifican en la patente de Estados Unidos núm. 6,875,800 B2. Las dispersiones de nanopartículas

también pueden producirse por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y trituración química (es decir, disolución parcial). Para minimizar la re-aglomeración de las nanopartículas dentro del recubrimiento, puede usarse una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Como se usa en la presente, una "dispersión de nanopartículas recubiertas de resina" se refiere a una fase continua en la cual se dispersan de manera discreta

5 "micropartículas compuestas" que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina en la nanopartícula. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas de resina y los métodos para fabricarlas se identifican en la Solicitud de Estados Unidos núm. 10/876,031 presentada el 24 de junio de 2004, y la Solicitud Provisional de los Estados Unidos núm. 60/482,167, presentada el 24 de junio de 2003.

10 De acuerdo con la presente invención, las composiciones de efectos especiales que pueden usarse en una o más capas del compuesto de recubrimiento multicapas incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones para efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como reflectividad, opacidad o textura. Por

15 ejemplo, las composiciones de efectos especiales pueden producir un desplazamiento de color, de manera que el color del recubrimiento cambia cuando el recubrimiento se observa a diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en la patente de Estados Unidos núm. 6,894,086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en donde la interferencia resulta de un diferencial del índice de refracción dentro del material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

De acuerdo con la presente invención, una composición fotosensible y/o una composición fotocromática, la cual altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, puede usarse en un número de capas en el

25 compuesto multicapas. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles pueden activarse por exposición a la radiación de una longitud de onda específica. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el cual retorna el color original de la composición. Por ejemplo, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio completo de color puede aparecer dentro de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Los ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocromáticos.

De acuerdo con la presente invención, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática puede asociarse con y/o al menos parcialmente ligado a, tal como a un enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. Por el contrario de algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible puede migrar hacia fuera del recubrimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocromática que se asocia con y/o al menos parcialmente ligada a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con la presente invención, tienen una migración mínima hacia fuera del recubrimiento. Los ejemplos de

40 composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y métodos para fabricarlas se identifican en la Solicitud Provisional de los Estados Unidos con número de serie 10/892,919 presentada el 16 de julio de 2004.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que el tratamiento de un sustrato con una composición alcalina acuosa que comprende una sal de hierro y un componente alcalino resulta en una adhesión

45 significativamente mejorada de un recubrimiento subsecuentemente aplicado, como se probó de acuerdo con el protocolo establecido en los ejemplos. Este resultado no se esperaba.

Para los fines de la descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de en cualquier ejemplo de operaciones, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números como aquellos que expresan valores, cantidades, porcentajes, intervalos, subintervalos y fracciones pueden leerse como precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades deseadas que se obtienen por la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas habituales de redondeo. Donde se describe en la presente descripción un intervalo numérico cerrado o de extremo abierto, todos los números, valores, cantidades, porcentajes, subintervalos y fracciones dentro de o incluidos en el intervalo numérico deben considerarse

60 específicamente incluidos y pertenecientes a la descripción original de esta solicitud como si estos números, valores, cantidades, porcentajes, subintervalos y fracciones se escribieran explícitamente en su totalidad.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se establecen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan, necesariamente, de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

Como se usa en la presente descripción, los “sólidos de la mezcla de resina” incluyen un agente de curado, una resina usada en la preparación del polímero principal formador de película y/o la pasta de pigmento, y cualquier componente adicional no pigmentado dispersable en agua.

Como se usa en la presente, a menos que se indique de cualquier otra manera, un término en plural puede incluir su equivalente singular y viceversa, a menos que se indique de cualquier otra manera. Por ejemplo, aunque en la presente descripción se hace referencia a “una” sal de hierro, “un” componente alcalino, “una” sal de cobalto, “una” composición de pretratamiento, puede usarse una combinación (es decir, una pluralidad) de estos componentes. Además, en esta solicitud, el uso de “o” significa “y/o” a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, aunque “y/o” pueda usarse explícitamente en determinados casos.

Como se usa en la presente, “que incluye”, “que contiene” y términos similares se entienden en el contexto de esta solicitud como sinónimos de “que comprende” y, por lo tanto, son de extremo abierto y no excluyen la presencia de elementos, materiales, ingredientes o etapas del método adicionales no descritos o no mencionados. Como se usa en la presente descripción, “que consiste de” se entiende en el contexto de esta solicitud como que excluye la presencia de cualquier elemento, ingrediente o etapa del método no especificado. Como se usa en la presente descripción, “que consiste esencialmente de” se entiende en el contexto de esta solicitud como que incluye los elementos, materiales, ingredientes o etapas del método que se especifican “y aquellos que no afectan materialmente la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s)” de lo que se describe.

Como se usa en la presente descripción, los términos “en”, “sobre”, “que se aplica en”, “que se aplica sobre”, “que se forma en”, “que se deposita en”, “que se deposita sobre”, significan que se forma, cubre, que se deposita o que se proporciona en pero no necesariamente en contacto con la superficie. Por ejemplo, una composición de recubrimiento electrodepositable “que se deposita sobre” un sustrato no excluye la presencia de una o más capas de recubrimiento que intervienen de una composición similar o diferente ubicadas entre la composición de recubrimiento electrodepositable y el sustrato.

A menos que de cualquier otra manera se describa en la presente descripción, el término “sustancialmente libre,” cuando se usa con respecto a la ausencia de un material particular, significa que dicho material, si está presente en una composición, un baño que contiene la composición y/o capas formadas a partir de y que comprende la composición, solo está presente en una cantidad traza de 5 ppm o menos en base al peso total de la composición, baño y/o capa(s), como sea el caso. A menos que de cualquier otra manera se describa en la presente descripción, el término “esencialmente libre,” cuando se usa con respecto a la ausencia de un material particular, significa que dicho material, si está presente en una composición, un baño que contiene la composición y/o capas formadas a partir de y que comprende la composición, solo está presente en una cantidad traza de 1 ppm o menos en base al peso total de la composición, baño y/o capa(s), como sea el caso. A menos que de cualquier otra manera se describa en la presente descripción, el término “completamente libre,” cuando se usa con respecto a la ausencia de un material particular, significa que dicho material, si está presente en una composición, un baño que contiene la composición y/o capas formadas a partir de y que comprende la composición, está ausente de la composición, el baño que contiene la composición y/o las capas formadas a partir de y que comprenden la misma (es decir, la composición, el baño que contiene la composición y/o las capas formadas a partir de y que comprenden la composición contienen 0 ppm de dicho material). Cuando una composición, un baño que contiene una composición y/o una capa(s) formada de la misma y que la comprende está sustancialmente libre, esencialmente libre o completamente libre de un material particular, esto significa que tal material está excluido del mismo, excepto que el material puede estar presente como resultado de, por ejemplo, arrastre de baños de tratamiento anteriores en la línea de procesamiento, fuentes de agua municipales, sustrato(s) y/o disolución del equipo.

Como se usa en la presente, el término “metal del Grupo IVB” se refiere a un elemento que está en el grupo IVB de la versión CAS de la Tabla periódica de los elementos como se muestra, por ejemplo, en el Handbook of Chemistry and Physics, 63^a edición (1983), correspondiente al Grupo 4 en la numeración actual IUPAC.

Como se usa en la presente, el término “compuesto de metal del Grupo IVB” se refiere a compuestos que incluyen al menos un elemento que está en el Grupo IVB de la versión CAS de Tabla Periódica de los Elementos.

Como se usa en la presente, una “sal” se refiere a un compuesto iónico formado por cationes de metal y aniones no metálicos y que tiene una carga eléctrica general de cero. Las sales pueden ser hidratadas o anhidras.

Como se usa en la presente, “composición acuosa” se refiere a una solución o dispersión en un medio que comprende predominantemente agua. Por ejemplo, el medio acuoso puede comprender agua en una cantidad de más de 50 % en peso, o más de 70 % en peso, o más de 80 % en peso, o más de 90 % en peso, o más de 95 % en peso, en base al peso total del medio. El medio acuoso puede consistir por ejemplo sustancialmente de agua.

Mientras que los aspectos específicos de la invención se han descrito en detalle, se apreciará por los expertos en la técnica que podrían desarrollarse diversas modificaciones y alternativas a esos detalles a la luz de las enseñanzas generales de la descripción. En consecuencia, los arreglos particulares descritos están destinados a ser solo ilustrativos y no limitantes en cuanto al alcance de la invención, a la cual se da la amplitud completa en las

reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

5 Ejemplo Comparativo 1: Pretratamiento con fosfato de zinc

Baños alcalinos de limpiador

Se prepararon baños alcalinos de limpiador libre de fosfatos como sigue:

10 Se preparó un baño alcalino estándar de limpiador con una concentración de 1,25 % v/v de Chemkleen 2010LP (un limpiador alcalino sin fosfatos disponible de PPG) y 0,125 % de Chemkleen 181 ALP (un aditivo surfactante mezclado libre de fosfatos, disponible de PPG). Para la limpieza por aspersión se preparó un baño de 37,86 L (10 galones). Para la limpieza por inmersión se preparó un baño de 18,93 litros (cinco galones). Los baños se prepararon en agua desionizada. El pH de cada baño fue 12.

Limpiador modificado #1: A 18,93 litros (cinco galones) del baño alcalino estándar de limpiador anterior se adicionan 28,5 g de sal de sodio del ácido D-glucónico (disponible de Sigma Aldrich Corporation), 17,7 g de nitrato de cobalto hexahidratado (disponible de Fisher Scientific, Inc.) y 23,5 g de nitrato férrico (disponible de Sigma Aldrich Corporation). Las concentraciones calculadas de cobalto y hierro de este baño fueron 190 ppm y 172 ppm, respectivamente. El pH del baño resultante fue 11,8.

25 Limpiador modificado #2: A 18,93 litros (cinco galones) del baño alcalino estándar de limpiador anterior se adicionaron 28,5 g de sal de sodio del ácido D-glucónico (disponible de Sigma Aldrich Corporation) y 47,0 g de nitrato férrico (disponible de Sigma Aldrich Corporation). La concentración de hierro calculada de este baño fue 344 ppm. El pH del baño resultante fue 11,8.

Preparación del activador

30 Se preparó un lavado activador a base de fosfato de zinc como sigue: Se tamizaron 4717,6 gramos de pigmento de fosfato de zinc en una mezcla pre-mezclada de 1700,18 gramos de agua desionizada, 1735,92 gramos de dispersante (Disperbyk-190, disponible comercialmente de BYK-Chemie GmbH) y 56,36 gramos de antiespumante (BYK-011, disponible comercialmente de BYK-Chemie GmbH) y se mezcló por 30 minutos mediante el uso de un mezclador de aire Fawcett, modelo LS-103A con una cuchilla estilo Cowles/dientes en ángulo tipo 1. Se adicionaron 680,47 gramos adicionales de agua desionizada, así como también 2590,25 gramos de Disperbyk-190 y 55,5 gramos de BYK-011 y se mezclaron por 20 minutos adicionales. Después se molió esta mezcla en modo de recirculación a través de un molino horizontal HM 1,5 L (fabricado por Premier MILL Corp.) que contiene un medio de óxido de zirconio de 0,5 mm por 60 minutos de tiempo de residencia. Durante todo el proceso de molienda se adicionaron 1180 gramos adicionales de agua desionizada. Se tomaron varias muestras intermedias del proceso durante la molienda, de manera que se obtuvo un rendimiento final de 10 455,62 gramos. Este material tenía una concentración de 36,78 % en peso de fosfato de zinc. El producto final tuvo un tamaño de partícula D_{90} ponderado por volumen de 0,26 μm (sonicado). Como se usa en la presente, el término tamaño de partículas " D_{90} " se refiere a una distribución de partículas ponderada por volumen en la cual el 90 % de las partículas en la distribución de partículas tienen un diámetro menor que el valor " D_{90} ". De acuerdo con la presente invención, el tamaño de partículas se midió mediante el uso de Mastersizer 2000, disponible de Malvern Instruments, Ltd., de Malvern, Worcestershire, Reino Unido. El Mastersizer 2000 dirige un rayo láser (0,633 mm de diámetro, 633 nm de longitud de onda) a través de una dispersión de partículas (en agua destilada, desionizada o filtrada hasta 2-3 % de oscurecimiento) y mide la dispersión de la luz de la dispersión (parámetros de medición 25° C, 2200 RPM, retardo de medición previa de 30 segundos, medición de fondo de 10 segundos, medición de muestra de 10 segundos). La cantidad de luz dispersada por la dispersión es inversamente proporcional al tamaño de partículas. Una serie de detectores miden la luz dispersada y después los datos se analizan mediante un programa informático (programa Malvern Mastersizer 2000, versión 5,60) para generar una distribución de tamaño de partículas, a partir de la cual puede determinarse el tamaño de partículas de forma rutinaria.

55 El baño de lavado activador se preparó mediante adición de 1,36 gramos de la dispersión anterior de fosfato de zinc por litro de agua desionizada, para dar un baño activador con una concentración de fosfato de zinc de 0,5 gramos por litro.

Preparación de baño de fosfato de zinc Chemfos 700LT

60 Se llenó aproximadamente tres cuartas partes de un recipiente de 18,93 litros (cinco galones) con agua desionizada. A este se adicionaron 760 ml de Chemfos 700A, 1,5 ml de Chemfos FE y 42 ml de Chemfos AFL (todos disponibles de PPG). A este se adicionaron 29,5 g de nitrato de zinc (disponible de Fischer Scientific), 9,5 ml de Chemfos F (disponible de PPG), 136,8 ml de Zetaphos N (disponible de PPG) y 130 ml de solución de NaOH (5 % en peso/v NaOH, disponible de Fisher Scientific, disuelto en agua desionizada). El ácido libre del baño se operó a 0,7-0,8 puntos de ácido libre, 15,8 – 16,0 puntos de ácido total y 2,6-2,7 puntos de gas de nitró. La cantidad de nitró en solución se midió mediante el uso de un tubo de fermentación mediante el uso del protocolo descrito en la hoja de datos técnicos

para Aditivo Líquido Chemfos (PPG Industries, Inc., Cleveland, OH). El tubo de fermentación fue rellenado con 70 ml de muestra del baño de pretratamiento hasta justo más abajo de la boca del tubo. Se adicionaron al tubo aproximadamente 2,0 g de ácido sulfámico y se invirtió el tubo para mezclar el ácido sulfámico y la solución de pretratamiento. Se produjo un desprendimiento de gas, el cual desplazó el líquido en la parte superior del tubo de fermentación, y se leyó y registró el nivel. El nivel corresponde a los puntos de gas medidos en la solución en mililitros.

Preparación del panel de prueba

Para cada corrida, primero se limpiaron dos paneles de acero galvanizado por sumersión en caliente (10,16 x 15,24 cm (4" x 6") de ACT Test Panels, LLC) como sigue: los paneles de control se limpiaron por aspersión en una cabina para aspersión de acero inoxidable mediante el uso de toberas de chorro en V y de 0,0689476 MPa a 0,103421 MPa (10 a 15 psi), mediante el uso del baño alcalino estándar de limpiador detallado anteriormente por dos minutos a 49 °C, seguido de un lavado por inmersión en agua desionizada por 15 segundos y lavado por aspersión con agua desionizada por 15 segundos. Los conjuntos de paneles de prueba #1 y #2 se limpiaron por aspersión mediante el uso del baño alcalino estándar de limpiador detallado anteriormente por 30 segundos a 49 °C, después se sumergieron inmediatamente en el limpiador modificado #1 o #2, respectivamente, a 49 °C por dos minutos, seguido de un lavado por inmersión en agua DI por 15 segundos y lavado con agua DI por 15 segundos. Después los paneles fueron inmersos en el baño activador descrito anteriormente (20 °C-25 °C) por un minuto. Después, los paneles fueron inmersos en el baño Chemfos 700 LT a 30 °C o 35 °C por dos minutos, con agitación. Después, todos los paneles se lavaron por aspersión con agua DI por 20-30 segundos. Los paneles se secaron con aire caliente mediante el uso de un secador de mano Hi-Velocity fabricado por Oster® (número de modelo 078302-300-000) en ajuste alto a una temperatura de aproximadamente 50- 55 °C hasta que el panel estuvo seco (aproximadamente 1-5 minutos).

Después del secado, los paneles se electrorrecubrieron con electrodeposición catódica EPIC 200, disponible de PPG. El electrorrecubrimiento se aplicó hasta alcanzar un grosor de 0,0175 mm (0,69 mil). El rectificador (Xantrex modelo XFR600-2) se configuró en la configuración "Controlado por culombio". Las condiciones se configuraron con 27 culombios, sin límite de amperaje, punto de ajuste de tensión de 220 V y un tiempo de rampa de 30s. El baño de electrorrecubrimiento se mantuvo a 32 °C (90 °F), con una velocidad de agitación de 340 rpm. Después de aplicar el electrorrecubrimiento, los paneles se hornearon en un horno (Modelo Despatch LFD-1-42) a 177 °C por 25 minutos. El grosor del recubrimiento se midió mediante el uso de un medidor de grosor de película (Fischer Technology Inc. Modelo FMP40C).

Pruebas de paneles

Se probó la adhesión en los paneles mediante el uso del método de prueba de desprendimiento en T, para medir la energía de fractura requerida para desprender el recubrimiento del sustrato.

Primero se tensaron los recubrimientos de los paneles sometiéndolos a un remojo de 24 horas en agua DI a 60 °C. Después de retirar los paneles del baño de agua, se les permitió recuperarse a temperatura ambiente por dos o tres horas. Después, los paneles electrorrecubiertos se cortaron longitudinalmente en cuatro tiras iguales de 2,54 cm x 15,24 cm (1" x 6"). Las muestras despegadas se prepararon doblando primero un extremo de cada tira de panel a 90°; Las superficies de prueba se limpiaron con alcohol isopropílico y se trataron con plasma (Diener Electronic modelo ATTO B con bomba Duo 2,5) por 5 minutos (después de bombear hasta una presión de 0,17 mbar, mediante el uso de un suministro de gas N₂ por 1 minuto antes del plasma). Después se unieron pares de paneles de cada conjunto mediante el uso de un adhesivo de fraguado rápido (3M Scotch-Weld DP 460), para fabricar una junta en forma de T. Se dejó curar el adhesivo en condiciones ambientales por 24 horas antes de la prueba. La prueba se realizó tirando la unión a una velocidad nominal de la cruceta de 250 mm/min mediante el uso de un Instron 5567. La energía de fractura G_c se calculó mediante la fórmula:

$$G_c = \frac{1}{b} \left(\frac{dU_e}{da} - \frac{dU_s}{da} - \frac{dU_{dt}}{da} - \frac{dU_{db}}{da} \right)$$

donde a es la longitud de la grieta, b es el ancho, dU_e es la energía potencial de la carga externa, dU_s es la energía de deformación almacenada en el sustrato, dU_{dt} es la energía disipada en la deformación por tracción y dU_{db} es la energía disipada en la flexión plástica del sustrato. Los resultados aparecen en la Tabla 2, más abajo.

Tabla 2. Energía de fractura (J/m²)

Limpiador	Temperatura del fosfato de zinc	Energía de fractura (J/m ²)
Estándar	30 °C	201
Modificado #1 (Co/Fe adicionado)	30 °C	2244
Modificado #2 (Fe adicionado)	30 °C	1092
Estándar	35 °C	285
Modificado #1 (Co/Fe adicionado)	35 °C	1252

Modificado #2 (Fe adicionado)	35 °C	1388
-------------------------------	-------	------

Los paneles tratados con los limpiadores que contienen hierro mostraron valores de energía de fractura considerablemente más altos, que indica una adhesión significativamente mejor.

Ejemplo comparativo 2: Pretratamiento de Zirconio

Baños alcalinos de limpiador

Los baños alcalinos de limpiador fueron idénticos a los usados en el Ejemplo 1.

Pretratamiento de Zirconio (ZircoBond 1,5)

Se preparó una solución de 18,93 litros (cinco galones) de ZircoBond 1,5 ("ZB 1,5") una composición de pretratamiento que contiene zirconio disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.) de acuerdo con las instrucciones del fabricante. La solución tenía un pH de 4,72 y contenía 175 ppm de zirconio, 30 ppm de cobre y 101 ppm de fluoruro libre.

Preparación del panel de prueba

Para cada corrida, primero se limpiaron dos paneles de acero galvanizado por sumersión en caliente (10,16 x 15,24 cm (4" x 6") de ACT Test Panels, LLC) como sigue: Los paneles de prueba para el limpiador alcalino estándar así como también para los limpiadores modificados #1 y #2 se limpiaron con aspersión mediante el uso del baño alcalino estándar de limpiador detallado anteriormente por 30 segundos a 49 °C, después se sumergieron inmediatamente en el limpiador alcalino estándar, limpiador modificado #1 o limpiador modificado #2, respectivamente, a 49 °C por dos minutos, seguido de lavado por inmersión en agua DI por 15 segundos y lavado por aspersión con agua DI por 15 segundos. Después los paneles se sumergieron en el baño de pretratamiento de zirconio por dos minutos, con agitación. Después, todos los paneles se lavaron por aspersión con agua DI por 20-30 segundos. Los paneles se secaron con aire caliente mediante el uso de un secador de mano Hi-Velocity fabricado por Oster® (número de modelo 078302-300-000) en ajuste alto a una temperatura de aproximadamente 50-55 °C hasta que el panel estuvo seco (aproximadamente 1-5 minutos).

Después del secado, los paneles se electrorrecubrieron con electrorrecubrimiento catódico EPIC 200.

El electrorrecubrimiento se aplicó para alcanzar 0,0168 – 0,0183 mm (0,66 – 0,72 mil) de grosor. El rectificador (Sorensen de Ametek, modelo XG300-5,6) se configuró en la configuración "Controlado por Coulomb". Las condiciones se configuraron con 24 culombios, sin límite de amperaje, punto de ajuste de tensión de 200 V y un tiempo de rampa de 30s. El baño de electrorrecubrimiento se mantuvo a 32 °C (90 °F), con una velocidad de agitación de 340 rpm. Después de aplicar el electrorrecubrimiento, los paneles se hornearon en un horno (Modelo Despatch LFD-1-42) a 177 °C por 25 minutos. El grosor del recubrimiento se midió mediante el uso de un medidor de grosor de película (Fischer Technology Inc. Modelo FMP40C).

Pruebas de paneles

Los paneles recubiertos se probaron mediante el uso del mismo procedimiento como se describió en el Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la Tabla 3 más abajo.

Tabla 3. Energía de fractura (J/m²)

Limpiador	Energía de fractura (J/m ²)
Estándar	1135
Modificado #1 (Co/Fe adicionado)	1863
Modificado #2 (Fe adicionado)	1995

Ejemplo comparativo 3: Pretratamiento de Zirconio (ZB 1,5) con limpiadores modificados con hierro que mejoran el desempeño a la corrosión

Baños alcalinos de limpiador

Los baños alcalinos de limpiador fueron idénticos a los usados en el Ejemplo 1.

Control de pretratamiento con fosfato de zinc

Se preparó un activador por adición de 1,1 g/L de Versabond RC (también conocido como RC30, disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.) a un recipiente lleno de 18,79 litros (5 galones) de agua desionizada para ser

utilizado inmediatamente antes de usar el baño de fosfato de zinc que se describe más abajo.

Se preparó una solución de 1500 g de la preparación concentrada de composición de fosfato de zinc Chemfos 700A/AL/M mediante combinación de los ingredientes enumerados más abajo.

Químico	Cantidad
Agua desionizada	439,5 g
Ácido fosfórico (85 % Fisher Scientific)	595,6 g
Ácido nítrico (Reagent Fisher Scientific)	28,7 g
Solución de nitrato de níquel (CF-N) (PPG Product)	262,5 g
Oxima de Acetaldehído 50 % en Agua (Sigma-Aldrich)	1,95 g
Sulfato ferroso (Fisher Chemical)	3,75 g
Óxido de zinc (Umicore Zinc Chemicals)	62,25 g
Óxido de Manganeso (II) 76-78 % (Alfa Aesar)	32,7 g
Surfactante Dowfax 2A1 (Dow Chemical)	1,05 g
Hidróxido de sodio 50 % (agua Di y gránulos de NaOH de Fisher Chemical)	72 g

Se preparó una composición de Pretratamiento de Fosfato de Zinc Chemfos 700A/AL/M mediante el llenado de un recipiente de 18,93 litros (cinco galones) aproximadamente hasta sus tres cuartas partes con agua desionizada. A esto se adicionaron 756 g del anterior concentrado de control CF700A/AL/M, 56,7 g CF-F (PPG), 122,85 g CF-F/F (PPG) 15,4 g CF-AZN (PPG), 321,3 g de Tampón M(PPG) y 8,5 g de AAO (Sigma-Aldrich). El ácido libre y el ácido total se ajustaron con Tampón M (disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.) para lograr producir un ácido libre de 0,85 puntos y un ácido total de 17,2 puntos. Se adicionan 35 ppm de solución de peróxido de hidrógeno para usar como acelerador (35 % de Alfa Aesar).

Pretratamiento de Zirconio (ZircoBond 1,5)

Se preparó una solución de 18,93 litros (cinco galones) de ZircoBond 1,5 ("ZB 1,5") una composición de pretratamiento que contiene zirconio disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.) de acuerdo con las instrucciones del fabricante. La solución tenía un pH de 4,73 y contenía 175 ppm de zirconio, 30 ppm de cobre y 107 ppm de fluoruro libre.

Preparación del panel de prueba para pretratamiento a base de zirconio

Los paneles de prueba se prepararon mediante el uso del mismo método como se describió para los paneles pretratados con zirconio en el Ejemplo 2.

Preparación del panel de prueba para el control del pretratamiento con Fosfato de Zinc

Para cada corrida, primero se limpiaron dos paneles de acero galvanizado por sumersión en caliente (10,16 x 15,24 cm (4" x 6") de ACT Test Panels, LLC) como sigue: Los paneles de prueba ingresaron a la limpieza por aspersión mediante el uso del baño alcalino estándar de limpiador detallado anteriormente por 30 segundos a 49 °C, después se sumergieron inmediatamente en el limpiador alcalino estándar a 49 °C por dos minutos, seguido de un lavado por inmersión en agua DI por 15 segundos y lavado por aspersión con agua DI por 15 segundos. Después, los paneles ingresaron al Versabond RC (baño activador) por 1 minuto a una temperatura del baño de 27 °C (80 °F). A continuación, los paneles se colocaron directamente en la solución del baño de Fosfato de Zinc detallada anteriormente por tres minutos a 50 °C con agitación. Finalmente, los paneles se lavaron por aspersión con agua DI por 20-30 segundos. Los paneles se secaron con aire caliente mediante el uso de un secador de mano Hi-Velocity fabricado por Oster® (número de modelo 078302-300-000) en ajuste alto a una temperatura de aproximadamente 50-55 °C hasta que el panel estuvo seco (aproximadamente 1-5 minutos).

Electrorrecubrimiento

Después del secado, todos los paneles pretratados con fosfato de zinc y zirconio se electrorrecubrieron con electrodeposición catódica EnviroPrime 2010. El electrorrecubrimiento se aplicó hasta alcanzar 0,0180-0,0218 (0,71-0,86 mil) de grosor. Después de aplicar el electrorrecubrimiento, los paneles se hornearon en un horno (Modelo Despatch LFD-1-42) a 177 °C por 25 minutos. El grosor del recubrimiento se midió mediante el uso de un medidor de grosor de película (Fischer Technology Inc. Modelo FMP40C).

Pruebas de paneles

Los paneles se probaron para ampollas por propagación del corte mediante el uso de la prueba de corrosión cíclica

GMW 14872. La propagación del corte se midió desde la pintura afectada hasta la pintura afectada a la izquierda y a la derecha del corte. El corte se colocó en el panel antes de colocarlo en la cabina por una duración de 30 ciclos. Las medidas de propagación del corte para cada prueba se muestran en la Tabla 4 más abajo.

- 5 Medición de Propagación de Corte - se usaron dos paneles de prueba para obtener el promedio. La longitud de Corte fue de 4 pulgadas (10,16 cm). Se realizó una lectura de pintura afectada a pintura afectada en 8 puntos a lo largo de todo el corte. A partir de esto, el promedio de los dos paneles condujo a la propagación promedio del corte que se indica más abajo en la Tabla 4. Además, se midió el Promedio Máximo de Propagación del Corte. Esto significa que se midió la distancia máxima de propagación del corte a lo largo de toda la longitud del corte, uno a la izquierda y otro a la derecha del corte. Se adicionaron Max izquierda y Max derecha para crear la Máxima Propagación del Corte. El promedio de los dos paneles se indica en la tabla más abajo como Promedio Máximo de Propagación de Corte. Las mediciones se tomaron mediante el uso de un calibrador digital Fowler Sylvac Modelo S 235.

Tabla 4: Propagación del Corte

Pretratamiento	Propagación Promedio del Corte	Promedio Max Propagación del Corte
Control de Fosfato de Zinc	3,61 mm	8,61 mm
Zirconio	5,49 mm	10,19 mm
Zirconio con Mod. Limpiador 1 (Fe/Co)	3,24 mm	5,62 mm
Zirconio con Mod. Limpiador 2 (solo Fe)	4,21 mm	9,05 mm

Ejemplo comparativo 4: Pretratamiento a Base de Zirconio

Baños alcalinos de limpiador

Los baños alcalinos de limpiador fueron idénticos a los usados en el Ejemplo 1.

Control de pretratamiento con Fosfato de Zinc

Se preparó un activador adicionando 1,1 g/L de Versabond RC (también conocido como RC30, disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.) a un recipiente lleno de 18,93 litros (5 galones) de agua desionizada para utilizar inmediatamente antes del uso del baño de fosfato de zinc que se describe más abajo.

Se produjo un baño de pretratamiento de fosfato de zinc Chemfos 700AL (CF 700AL) de acuerdo con las instrucciones del fabricante por llenado de un recipiente de 18,93 litros (cinco galones) aproximadamente hasta sus tres cuartas partes con agua desionizada. A esto se adicionaron 700 ml de Chemfos 700A, 1,5 ml de Chemfos FE, 51 ml de Chemfos AFL y 350 ml de Chemfos 700B (todos disponibles comercialmente de PPG). A esto se adicionaron 28,6 g de nitrato de zinc hexahidratado y 2,5 gramos de nitrito de sodio (ambos disponibles de Fischer Scientific), y el ácido libre del baño se operó a 0,7-0,8 puntos de ácido libre, 15-19 puntos de ácido total, y 2,2-2,7 puntos de gas de Nitrito de Sodio. Para ajustar y obtener las cantidades correctas de ácido libre y total, se usó Chemfos 700B para ajustar de acuerdo con la hoja de datos del producto.

La temperatura del baño fue 51,7 °C (125 °F) y los paneles fueron inmersos en el baño por 2 minutos.

Pretratamiento de Zirconio (ZircoBond 2,0)

Se preparó una solución de 18,93 litros (cinco galones) de ZircoBond 2,0 (una composición de pretratamiento que contiene zirconio disponible comercialmente de PPG Industries, Inc.) de acuerdo con las instrucciones del fabricante. El baño tenía un pH de 4,6 y contenía 175 ppm de zirconio, 30 ppm de cobre, 5 ppm de litio, 85 ppm de molibdeno y 85 ppm de fluoruro libre.

Preparación del Panel de Prueba para Pretratamiento de Zirconio

Para cada corrida, primero se limpiaron dos paneles galvanizados en caliente expuestos de Código de Paneles de Prueba ACT (HDG60G60E) como sigue:

Los paneles ingresaron a las soluciones alcalinas de limpieza descritas anteriormente por dos minutos a una temperatura de 48,9 °C (120 °F) por 2 Minutos. Después, los paneles se lavaron con agua desionizada primero mediante el uso de un lavado por inmersión por 10-15 segundos y después un lavado por aspersión por 15-30 segundos mediante el uso de agua desionizada.

Después de limpiarlos con las respectivas soluciones de limpieza, los paneles ingresaron a los Baños de Zirconio para las corridas 1-3 por dos minutos con baja agitación. La temperatura se mantuvo a 27 °C (80 °F). Una vez que se completaron los paneles en el baño ZircoBond 2,0, los paneles se lavaron por aspersión con agua DI por 20-30 segundos. Los paneles se secaron con aire caliente mediante el uso de un secador de mano Hi-Velocity fabricado por Oster® (número de modelo 078302-300-000) en ajuste alto a una temperatura de aproximadamente 50-55 °C hasta

que el panel estuvo seco (aproximadamente 1-5 minutos). Para la corrida # 4, los paneles se limpiaron y lavaron de la misma manera antes de la etapa de pretratamiento. Después, los paneles se colocaron en la solución de Acondicionador de Lavado Versabond por 1 minuto a temperatura ambiente. A partir de esto, los paneles se adicionaron directamente al baño CF700AL por 2 minutos a una temperatura de 51,7 °C (125 °F). A partir de esto, los paneles se lavaron y secaron como se describió anteriormente.

Preparación del panel de prueba para el control del pretratamiento con Fosfato de Zinc

Para cada corrida, primero se limpiaron dos paneles de acero galvanizado por sumersión en caliente (10,16 x 15,24 cm (4" x 6") de ACT Test Panels, LLC) como sigue: Los paneles de prueba ingresaron a la limpieza por aspersión mediante el uso del baño alcalino de limpiador estándar detallado anteriormente por dos minutos a 49 °C, después se sumergieron inmediatamente en el limpiador alcalino estándar a 49 °C por dos minutos, seguido de un lavado por inmersión en agua DI por 15 segundos y lavado por aspersión con agua DI por 15 segundos. Después, los paneles ingresaron al Versabond RC (baño activador) por 1 minuto a una temperatura del baño de 27 °C (80 °F). A continuación, los paneles se colocaron directamente en la solución del baño de Fosfato de Zinc detallada anteriormente por tres minutos a 50 °C con agitación. Finalmente, los paneles se lavaron por aspersión con agua DI por 20-30 segundos. Los paneles se secaron con aire caliente mediante el uso de un secador de mano Hi-Velocity fabricado por Oster® (número de modelo 078302-300-000) en ajuste alto a una temperatura de aproximadamente 50-55 °C hasta que el panel estuvo seco (aproximadamente 1-5 minutos).

Electrorrecubrimiento

Después del secado, los paneles se electrorrecubrieron con electrorrecubrimiento ED7200, disponible de PPG. El electrorrecubrimiento se aplicó a un objetivo de 0,015 mm (0,60 mil) de grosor. El rectificador (Xantrex modelo XFR600-2) se configuró en la configuración "Controlado por culombio". Las condiciones se configuraron en 20 culombios para un límite de 0,5 amperios, un punto de ajuste de tensión de 220 V para Fosfato de Zinc y 180 V para pretratamientos a base de Zirconio, y un tiempo de rampa de 30 s. El electrorrecubrimiento se mantuvo a 32 °C (90 °F), con una velocidad de agitación de 360 rpm. Después de aplicar el electrorrecubrimiento, los paneles se hornearon en un horno (Modelo Despatch LFD-1-42) a 177 °C por 25 minutos. El grosor del recubrimiento se midió mediante el uso de un medidor de grosor de película (Fischer Technology Inc. Modelo FMP40C).

Pruebas de Paneles

Los paneles se probaron para detectar ampollas por propagación del corte mediante el uso de Honda Salt Dip para medir la propagación del corte. La propagación del corte se midió desde la pintura afectada hasta la pintura afectada a la izquierda y a la derecha del corte. Se colocó un corte en forma de X en el panel antes de colocarlo en la cabina de inmersión por una duración de 15 días. La solución de inmersión fue una solución salina de NaCl 5 % a una temperatura de 55 °C.

Después de la prueba, el corte fue sometido a un tirón con cinta adhesiva después de secarse a temperatura ambiente, con cinta de fibra Scotch Brand 898 para retirar los productos de corrosión y cualquier pintura que estuviera adherida de forma suelta a lo largo de este corte, permitiendo así medir la pintura afectada a la izquierda y derecha del corte.

Medición de la propagación del corte: la longitud del corte fue de 8 cm por cada lado de la cruz del corte X. Se midió una lectura de pintura afectada a pintura afectada en cada cm excepto en la marca de centímetro en el punto de intersección. Esto crea un total de 14 puntos de medición para ambos lados derecho e izquierdo de la cruz del corte X. A partir de esto, el promedio de ambos lados del corte X de los tres paneles condujo a la propagación promedio del corte que se indica más abajo en la Tabla 5. Las mediciones se tomaron mediante el uso de un calibrador digital Fowler Sylvac Modelo S 235.

Tabla 5

Corrida	Limpiador	Pretratamiento	Propagación Promedio Corte (mm)
1	Estándar	ZicroBond 2,0	3,68
2	Modificado #1 (Co/Fe adicionado)	ZicroBond 2,0	2,76
3	Modificado #2 (Fe adicionado)	ZircoBond 2,0	7,73
4	Estándar	Versabond + Fosfato de Zinc	3,32

Ejemplo comparativo 5: Pretratamiento con Fosfato de Zinc

Baños alcalinos de limpiador

Los baños alcalinos de limpiador fueron idénticos a los usados en el Ejemplo 1.

Activador#1

Acondicionador de Lavado Versabond (producto comercial PPG): El baño de lavado activador se preparó mediante adición de 1,1 gramos de Versabond RC por litro de agua desionizada, para dar un baño activador con una concentración de fosfato de zinc de 0,5 gramos por litro.

5 Activador #2

Se preparó un lavado activador a base de fosfato de zinc como sigue: Se tamizaron 4717,6 gramos de pigmento de fosfato de zinc en una mezcla pre-mezclada de 1700,18 gramos de agua desionizada, 1735,92 gramos de dispersante (Disperbyk-190, disponible comercialmente de BYK-Chemie GmbH) y 56,36 gramos de antiespumante (BYK-011, disponible comercialmente de BYK-Chemie GmbH) y se mezcló por 30 minutos mediante el uso de un mezclador de aire Fawcett, modelo LS-103A con una cuchilla estilo Cowles/dientes en ángulo tipo 1. Se adicionaron 680,47 gramos adicionales de agua desionizada, así como también 2590,25 gramos de Disperbyk-190 y 55,5 gramos de BYK-011 y se mezclaron por 20 minutos adicionales. Después se molió esta mezcla en modo de recirculación a través de un molino horizontal HM 1,5 L (fabricado por Premier MILL Corp.) que contiene un medio de óxido de zirconio de 0,5 mm por 60 minutos de tiempo de residencia. Durante todo el proceso de molienda se adicionaron 1180 gramos adicionales de agua desionizada. Se tomaron varias muestras intermedias del proceso durante la molienda, de manera que se obtuvo un rendimiento final de 10 455,62 gramos. Este material tenía una concentración de 36,78 % en peso de fosfato de zinc. El producto final tenía un tamaño de partícula D90 ponderado en volumen de 0,26 μ (sonicado).

El baño de lavado activador se preparó mediante adición de 1,36 gramos de la dispersión anterior de fosfato de zinc por litro de agua desionizada, para dar un baño activador con una concentración de fosfato de zinc de 0,5 gramos por litro.

Preparación concentrada de fosfato de zinc Chemfos 700A/AL/M (Control)

Se preparó una solución concentrada de 1500 gramos mediante combinación de los siguientes ingredientes:

<u>Químico</u>	<u>Cantidad</u>
Agua desionizada	439,5 g
Ácido fosfórico (85 % Fisher Scientific)	595,6 g
Ácido nítrico (Reagent Fisher Scientific)	28,7 g
Solución de nitrato de níquel (CF-N) (PPG Product)	262,5 g
Oxima de Acetaldehído 50 % en Agua (Sigma-Aldrich)	1,95 g
Sulfato ferroso (Fisher Chemical)	3,75 g
Óxido de zinc (Umicore Zinc Chemicals)	62,25 g
Óxido de Manganeso (II) 76-78 % (Alfa Aesar)	32,7 g
Surfactante Dowfax 2A1 (Dow Chemical)	1,05 g
Hidróxido de sodio 50 % (agua Di y gránulos de NaOH de Fisher Chemical)	72 g

Baño de Fosfato de Zinc #1: Preparación del Baño de Fosfato de Zinc CF 700A/AL/M (Control)

El Baño de Fosfato de Zinc CF 700A/AL/M se preparó como sigue: Se llenó aproximadamente tres cuartos de un recipiente de 18,93 litros (cinco galones) con agua desionizada. A este se adicionaron 756 g de concentrado de control CF700A/AL/M anterior, 56,7 g de CF-F (PPG), 122,85 g de CF-F/F (PPG), 15,4 g de CF-AZN (PPG), 321,3 g de Tampón M(PPG) y 8,5 g de AAO (Sigma-Aldrich). El ácido libre y el ácido total se ajustaron con Tampón M para lograr un ácido libre de 0,85 puntos de gas y un ácido total de 17,2 puntos de gas. Se adicionaron 35 ppm de peróxido de hidrógeno para ser usado como acelerador (solución 35 % de Alfa Aesar).

Preparación concentrada de Fosfato de Zinc Chemfos 700A/AL/M (libre de níquel)

Se preparó un concentrado de fosfato de zinc Chemfos 700A/AL/M libre de níquel mediante combinación de los mismos ingredientes enumerados anteriormente, con la excepción de que la solución de nitrato de níquel se reemplazó con una cantidad igual de agua desionizada.

Baño de fosfato de zinc #2: CF 700A/AL/M Preparación de baño de Fosfato de Zinc (libre de níquel)

La preparación del baño de fosfato de zinc CF 700A/AL/M (libre de níquel) se preparó como sigue: Se llenó aproximadamente tres cuartos de un recipiente de 18,93 litros (cinco galones) con agua desionizada. A esto se adicionaron 756 g de concentrado libre de níquel CF700A/AL/M anterior, 56,7 g CF-F (PPG), 122,85 g CF-F/F (PPG), 15,4 g CF-AZN (PPG), 321,3 g de Tampón M(PPG) y 8,5 g de AAO (Sigma-Aldrich). El ácido libre y el ácido total se ajustaron con Tampón M para lograr un ácido libre de 0,75 puntos de gas y un ácido total de 17,3 puntos de gas. Se adicionaron 35 ppm de peróxido de hidrógeno para ser usado como acelerador (solución 35 % de Alfa Aesar).

Matriz de Pruebas

Corrida	Limpiador	Activador	Fosfato de zinc
1 (Control)	Estándar CK2010LP/181ALP	Versabond (#1)	CF 700A/AL/M
2 (Control)	Estándar CK2010LP/181ALP	M3 (#2)	CF 700A/AL/M libre de níquel
3	Limpiador modificado #1	M3 (#2)	CF 700A/AL/M libre de níquel
4	Limpiador modificado #2	M3 (#2)	CF 700A/AL/M libre de níquel

Preparación del panel de prueba

Para cada corrida, primero se limpiaron dos paneles de acero electrogalvanizado MBZE 8 (disponibles de Chemetall) como sigue: los paneles de control se limpiaron por aspersión en una cabina para aspersión de acero inoxidable mediante el uso de toberas de chorro en V y 0,069 MPa a 0,103 MPa (10 a 15 psi), mediante el uso de estándar Baño Chemkleen 2010LP detallado anteriormente por dos minutos a 49 °C, seguido de un lavado por inmersión en agua DI por 15 segundos y un lavado por aspersión con agua DI por 15 segundos. Los conjuntos de paneles de prueba #3 y #4 se limpiaron por aspersión mediante el uso del baño estándar Chemkleen 2010LP detallado anteriormente por 30 segundos minutos a 49 °C, después se sumergieron inmediatamente en el limpiador modificado #1 o #2, respectivamente, a 49 °C por dos minutos, seguido de lavado por inmersión en agua DI por 15 segundos y lavado por aspersión con agua DI por 15 segundos. Después, los paneles se sumergieron en el baño de activación #1 o #2, descrito anteriormente, (20 °C-25 °C) por un minuto. Después, los paneles se sumergieron en el baño de control o de fosfato de zinc libre de níquel a 50 °C por tres minutos, con agitación. Después, todos los paneles se lavaron por aspersión con agua DI por 20-30 segundos. Los paneles se secaron con aire caliente mediante el uso de un secador de mano Hi-Velocity fabricado por Oster® (número de modelo 078302-300-000) en ajuste alto a una temperatura de aproximadamente 50-55 °C hasta que el panel estuvo seco (aproximadamente 1-5 minutos).

Después del secado, los paneles se electrorrecubrieron con electrorrecubrimiento catódico EnviroPrime 2010, disponible de PPG. El electrorrecubrimiento se aplicó para alcanzar un grosor de 0-012 mm (0,785 mil).

El rectificador (Xantrex modelo XFR600-2) se configuró en la configuración "Controlado por culombio". Las condiciones se configuraron para los culombios ajustados (25-35C) con un límite establecido de 0,75 amperios, un punto de ajuste de tensión de 210 V y un tiempo de rampa de 30 segundos. El electrorrecubrimiento se mantuvo a 33 °C (91 °F), con una velocidad de agitación de 340 rpm. Después de aplicar el electrorrecubrimiento, los paneles se hornearon en un horno (Modelo Despatch LFD-1-42) a 175 °C por 25 minutos. El grosor del recubrimiento se midió mediante el uso de un medidor de grosor de película (Fischer Technology Inc. Modelo FMP40C).

Después del electrorrecubrimiento, se aplicó un sistema de pintura compacto B1:B2 y un recubrimiento transparente mediante Aspersión. Los códigos de producto, los intervalos de grosor de película seca y las condiciones de horneado se muestran en la tabla más abajo. Cada una de las pinturas está disponible comercialmente de PPG.

Capa	Código de producto	Objetivo de grosor de película seca (micras)	Horneado (Temperatura/Tiempo)
B1	BIP1U300P	18 (1 capa)	Tiempo de espera de 5 minutos al ambiente
B2	BIP2WA29	12 (2 recubrimientos con 60- minutos de tiempo de espera ambiental entre recubrimientos)	7 minutos a 70 °C
Recubrimiento transparente	ApO	48 (2 recubrimientos con 10 minutos de tiempo de espera ambiental entre recubrimientos)	30 minutos a 141 °C

Una vez que los paneles estuvieron completamente recubiertos con recubrimiento de acabado y transparente, se cortaron en la mesa de corte Corocutter 639 (proveedor: Erichsen) con un cortador Sikkens de 1 mm en dos lugares a lo largo de la cara del panel y se colocaron en una cabina de pruebas cíclicas VDA 233-102 por 12 semanas. Los resultados se informan en la Tabla 6 más abajo. Los resultados se informan como U/2 (propagación promedio del corte) = (d-1)/2 donde d = promedio de delaminación total en el corte (después de eliminar la cinta).

Tabla 6

Código	Limpiador	Acondicionador de lavado	Fosfato de Zinc	corrosión (mm)		
				corte izquierdo	corte derecho	Promedio
1	Estándar	Versabond RC (#1)	CF700A/AL/M Control	1,5	1,8	1,7
				1,5	1	1,3
2	Estándar	#2	CF700A/AL/M NF	3,7	3,5	3,6
				3,8	3	3,4
3	Modificado #1	#2	CF700A/AL/M NF	1,1	1,1	1,1
				1,0	1,2	1,1
4	Modificado #2	#2	CF700A/AL/M NF	1,3	1,2	1,3
				1	1	1,0

Ejemplo 6: Adición de Mo a Limpiador Alcalino con Grupo IVB

Preparación de limpiador alcalino comparativo I: Una cubeta limpia de 18,93 litros (cinco galones) fue rellenado con 18,93 litros de agua desionizada. A este se adicionaron 250 mL de Chemkleen 2010LP (un limpiador alcalino libre de fosfato disponible de PPG Industries, Inc.) y 25 mL de Chemkleen 181ALP (un aditivo surfactante mezclado libre de fosfato disponible de PPG Industries, Inc.). Una muestra de 10 mL del limpiador alcalino se tituló con ácido sulfúrico 0,100 N para medir la alcalinidad libre y total. La alcalinidad libre se midió mediante el uso del punto final de fenoltaleína (cambio de color rosa a incoloro) y la alcalinidad total se midió hasta un punto final de verde bromocresol (cambio de color de azul a amarillo). El pH medido del limpiador alcalino I fue 12,0.

Preparación de limpiador alcalino comparativo II: Este limpiador se preparó de la misma manera que el limpiador alcalino I, excepto que el hexahidrato de nitrato de cobalto (17,70 g) adquirido de Thermofisher Acros Organics (Gel, Bélgica) y D-gluconato de sodio (28,50 g) adquirido de Thermofisher Acros Organics (Geel, Bélgica) se adicionaron a la mezcla de CK2010LP y CK181ALP. El pH de la solución se ajustó a 12,0 mediante el uso de hidróxido de sodio. Se calculó que la concentración de Co era 189 ppm en base al peso total de la composición.

Preparación de limpiador alcalino comparativo III: Este limpiador se preparó a partir del limpiador alcalino II mediante la adición de nitrato férrico noahidratado (23,53 g) disponible comercialmente de Fisher Scientific (Hampton, NH). El pH de la solución se ajustó a 12,0 mediante el uso de hidróxido de sodio. Se calculó que la concentración de Co era 189 ppm y la concentración de hierro se calculó que era 172 ppm en base al peso total de la composición.

Preparación de limpiador alcalino comparativo IV: Este limpiador se preparó de la misma manera que el limpiador alcalino I excepto que se adicionaron 9,50 g de dihidrato de molibdato de sodio disponible de Thermofisher Acros Organics (Geel, Bélgica) y 28,50 g de D-gluconato de sodio a la mezcla de CK2010LP y CK181ALP. El pH de la solución se ajustó a 12,0 mediante el uso de hidróxido de sodio. La concentración calculada de Mo fue 199 ppm en base al peso de toda la composición.

Preparación de limpiador alcalino V: Este limpiador se preparó a partir de limpiador alcalino IV mediante la adición de nitrato férrico noahidratado (23,53 g) disponible comercialmente de Fisher Scientific (Hampton, NH). El pH de la solución se ajustó a 12,0 mediante el uso de hidróxido de sodio. Se calculó que la concentración de Mo era 199 ppm y la concentración de hierro se calculó que era 172 ppm en base al peso total de la composición.

Preparación de limpiador alcalino comparativo VI: Este limpiador se preparó de la misma manera que el limpiador alcalino I excepto que se adicionaron 3,50 g de dihidrato de molibdato de sodio disponible de Thermofisher Acros Organics (Geel, Bélgica) y 28,50 g de D-gluconato de sodio a la mezcla de CK2010LP y CK181ALP. El pH de la solución se ajustó a 12,0 mediante el uso de hidróxido de sodio. La concentración calculada de Mo fue 73 ppm en base al peso de toda la composición.

Monitoreo general de los baños de pretratamiento: Después de adicionar todos los ingredientes para el baño de pretratamiento, se midió el pH del baño mediante el uso de un medidor de pH (interfaz, DualStar pH/ISE Dual Channel Benchtop Meter pH/ISE DualStar, disponible de ThermoFisher Scientific, Waltham, Massachusetts, EE. UU.; sonda de pH, sonda de pH Fisher Scientific Accumet (electrodo de referencia Ag/AgCl) mediante la inmersión de la sonda de pH en la solución. El fluoruro libre se midió usando un medidor DualStar pH/ISE Dual Channel Benchtop Meter (ThermoFisher Scientific) equipado con un electrodo selectivo de fluoruro (Electrodo de fluoruro Orion ISE, estado sólido, disponible de ThermoFisher Scientific) mediante inmersión del ISE en la solución de pretratamiento y permitiendo la medición hasta equilibrio. Después, se ajustó el pH como fuera necesario al intervalo de pH especificado con tampón Chemfil (una solución tampón alcalina, disponible comercialmente de PPG Industries, Inc. o ácido hexafluorozircónico (45 % en peso en agua, disponible de Honeywell International, Inc., Morristown, NJ). El fluoruro libre se ajustó como fuera necesario al intervalo de 25 a 150 ppm con Chemfos AFL (una solución acuosa de bifluoruro

de amonio parcialmente neutralizada, disponible comercialmente de PPG Industries, Inc. y preparada de acuerdo con las instrucciones del proveedor). La cantidad de cobre en cada baño se midió mediante el uso de un colorímetro DR/890 (disponible de HACH, Loveland, Colorado, EE. UU.) mediante el uso de un indicador (CuVer 1 Copper Reagent Powder Pillows, disponible de HACH).

5 Preparación del Baño A: El baño A se preparó de acuerdo con las instrucciones del fabricante para Zircobond 1,5. Se suministró zirconio a los baños de pretratamiento mediante la adición de ácido hexafluorozircónico (45 % en peso en agua) disponible de Honeywell International, Inc. (Morristown, NJ) y se suministró cobre mediante la adición de una solución de Cu al 2 % en peso, la cual se preparó por dilución de una solución de nitrato de cobre (18 % en peso de Cu en agua) disponible de Shepherd Chemical Company (Cincinnati, OH). El baño de pretratamiento se preparó en una cubeta de 18,93 litros (cinco galones) (escala de 18,93 litros). El pH y el fluoruro libre se ajustaron con 39,0 g de tampón Chemfil y 21,0 g de Chemfos AFL, respectivamente. Los parámetros finales del baño fueron: pH 5,1, 34 ppm Cu, 200 ppm Zr y 92 ppm de fluoruro libre.

15 Preparación del Baño B: El baño B se preparó de acuerdo con las instrucciones del fabricante para Zircobond 1,5 mediante el uso de los materiales descritos en la preparación del baño A. El baño de pretratamiento se preparó en una cubeta de 18,93 litros (cinco galones) (escala de 18,93 litros). El pH y el fluoruro libre se ajustaron con 47,0 g de tampón Chemfil y 15,0 g de Chemfos AFL, respectivamente. Los parámetros finales del baño fueron: pH 4,8, 34 ppm Cu, 200 ppm Zr y 93 ppm de fluoruro libre.

20 Se cortaron por la mitad paneles de acero galvanizado en caliente (Gardobond MBZ1ZEA, 105 mm x 190 mm x 0,75 mm, aceitados, sin tratamiento, disponible de Chemetall) antes de la aplicación del limpiador alcalino, obteniendo paneles de 5,25 cm x 9,5 cm.

25 Los paneles se trataron mediante el uso del Método de Tratamiento A o B, descritos en las Tablas 7 y 8 más abajo. Para los paneles tratados de acuerdo con el Método de Tratamiento A, los paneles se limpiaron y desengrasaron por inmersión por 120 segundos en una cubeta de 18,93 litros (cinco galones) (51,7 °C (125 °F)) y se lavaron con agua desionizada mediante inmersión en un baño de agua desionizada (24 °C (75 °F)) por 30 segundos seguido de un lavado por aspersión con agua desionizada mediante el uso de una tobera descrito anteriormente (24 °C (75 °F)) por 30 segundos. Todos los paneles se sumergieron en la composición de pretratamiento del Grupo IVB por 120 segundos (27 °C (80 °F)), se lavaron mediante un lavado por aspersión con agua desionizada (24 °C (75 °F)) por 30 segundos y se secaron con aire caliente (60 °C (140 °F)) por 120 segundos mediante el uso de un secador de mano Hi-Velocity fabricado por Oster® (número de modelo 078302-300-000) en alto ajuste.

35 Para los paneles tratados de acuerdo con el Método de Tratamiento B, los paneles se limpiaron, pretrataron y lavaron como en el Método A, excepto que el limpiador alcalino se modificó mediante la adición de Fe, Co y/o Mo.

Tabla 7. Método de tratamiento A

40	Etapa 1A	Limpiador alcalino (120 segundos, 60 °C (125 °F), aplicación por inmersión)
	Etapa 2A	Lavado con agua desionizada (30 segundos, 24 °C (75 °F), aplicación por inmersión)
	Etapa 3 A	Lavado con agua desionizada (30 segundos, 24 °C (75 °F), aplicación por aspersión)
	Etapa 4A	Pretratamiento de Zirconio (120 segundos, 27 °C (80 °F), aplicación por inmersión)
45	Etapa 5 A	Lavado con agua desionizada (30 segundos, 24 °C (75 °F), aplicación por aspersión)
	Etapa 6A	Secado por aire caliente (120 segundos, 60 °C 140 °F))

Tabla 8. Método de Tratamiento B

50	Etapa 1B	Limpiador alcalino modificado con metal (120 segundos, 60 °C (125 °F), aplicación por
	Etapa 2B	Lavado con agua desionizada (30 segundos, 24 °C (75 °F), aplicación por inmersión)
	Etapa 3B	Lavado con agua desionizada (30 segundos, 24 °C (75 °F), aplicación por aspersión)
	Etapa 4B	Pretratamiento de Zirconio (120 segundos, 27 °C (80 °F), aplicación por inmersión)
55	Etapa 5B	Lavado con agua desionizada (30 segundos, 24 °C (75 °F), aplicación por aspersión)
	Etapa 6B	Secado por aire caliente (120 segundos, 60 °C 140 °F))

60 Seguido a la terminación de los Métodos de Tratamiento A o B, todos los paneles se electrorrecubrieron con ED7000Z (un electrorrecubrimiento catódico con componentes disponibles comercialmente de PPG) preparado mediante mezclado de resina E6433Z (51,0 % en peso), pasta E6434Z (8,9 % en peso gramos) y agua desionizada (40,1 % en peso). La pintura se ultrafiltró retirando el 25 % de material, el cual se repuso con agua fresca desionizada. El rectificador (Xantrax Modelo XFR600-2, Elkhart, Indiana, o Sorensen XG 300-5,6, Ametec, Berwyn, Pensilvania) recibió energía de CC. Las condiciones de aplicación del electrorrecubrimiento fueron un punto de ajuste de tensión de 180 V-200 V, un tiempo de rampa de 30 s y una densidad de corriente de 1,6 mA/cm². El electrorrecubrimiento se mantuvo a 32 °C (90 °F). El grosor de la película se controló en el tiempo para depositar un grosor de película objetivo

de 0,015 +/- 0,00254 mm (0,6 +/- 0,1 mils). El DFT se controlaba mediante cambios en la cantidad de carga (culombios) que pasaba a través de los paneles. Después de la deposición del electrorrecubrimiento, los paneles se hornearon en un horno (modelo Despatch LFD-1- 42) a 177 °C durante 25 minutos. Después, los paneles se sometieron a pruebas de corrosión o se sometieron a un recubrimiento de acabado antes de las pruebas de adhesión.

Los paneles electrorrecubiertos se cortaron con una línea vertical en el centro del panel hasta el sustrato de metal (acero). Los paneles cortados se expusieron a la prueba de corrosión cíclica GM GMW14872 por ciclos. Los paneles se sometieron a granallado con medios (MB-2, una partícula plástica granular irregular con una dureza de Moh de 3,5 y un intervalo de tamaño de 0,58 mm-0,84 mm disponible de Maxi-Blast, Inc., South Bend, Indiana) mediante el uso de un Sistema Transportador en Línea IL-885 Sandblaster (presión de aire entrante de 0,586 Mpa (85 psi), Empire Abrasive Equipment Company, información del modelo: IL885-M9655) después de la prueba de corrosión para eliminar la pintura poco adherida y los productos de corrosión. Los paneles para cada condición se corrieron por triplicado. La propagación promedio del corte de tres paneles se muestra en la Tabla 10 más abajo. La propagación del corte se refiere al área de pérdida de pintura alrededor del corte, ya sea por corrosión o desprendimiento (por ejemplo, de pintura afectada a pintura afectada).

También se aplicó un recubrimiento de acabado blanco a los paneles electrorrecubiertos (no se probó en la corrosión). El recubrimiento de acabado está disponible de PPG Industries, Inc. como un sistema de tres partes compuesto por una imprimación, un recubrimiento base y un recubrimiento transparente. Los códigos de producto, los intervalos de grosor de película seca y las condiciones de horneado se muestran en la Tabla 9 más abajo. 1 mil es igual a 0,0254 mm.

Tabla 9. Sistema de recubrimiento de acabado de tres partes

Capa	Código de producto	Intervalo de grosor de película seca (mils)	Horneado (Temperatura/Tiempo)
Imprimación	SCP6534	0,95 ± 0,15	141 °C/30 minutos.
Recubrimiento base	UDCT6466	1,1 ± 0,1	Ninguno
Recubrimiento transparente	TMAC9000	1,9 ± 0,1	82 °C/7 minutos después 141 °C/30 minutos.

La adhesión de la pintura para los paneles tratados de acuerdo con cada Método de Tratamiento A y B se probó en condiciones secas (no expuestas) y húmedas (expuestas). Se probaron tres paneles y el valor promedio de adhesión se muestra en la Tabla 10 para condiciones expuestas y no expuestas. Para la prueba de adhesión en seco, fue usada una cuchilla de afeitar para cortar once líneas paralelas y perpendiculares a la longitud de uno de los paneles electrorrecubiertos. El área de cuadrícula resultante de las líneas de corte fue de 1,27 cm x 1,27 cm a 1,91 cm x 1,91 cm (0,5" x 0,5" a 0,75" a 0,75") cuadrados. La adhesión en seco se evaluó mediante el uso de cinta de 3M Fiber 898, la cual se adhirió firmemente sobre el área de la cuadrícula cortada al frotarla con los dedos varias veces antes de tirar de esta. Se evaluó la pérdida de pintura en el área de entrecruzamiento en una escala de 0 a 10, siendo 0 pérdida total de pintura y 10 absolutamente no pérdida de pintura (ver más abajo). En la industria automotriz se considera aceptable un valor de adhesión de 8. Para la prueba de adhesión expuesta, seguidamente a la aplicación del recubrimiento de acabado, el panel se sumergió en agua desionizada (40 °C) por diez días, tiempo en el cual se retiraron los paneles, se secaron con una toalla hasta sequedad y se dejaron reposar a temperatura ambiente por cuarenta y cinco minutos antes de entrecruzar y tirar la cinta para evaluar la adhesión de la pintura como se describió anteriormente.

Tabla 10. Resultados de corrosión y adhesión

Condición	Protocolo de Tratamiento	Pretratamiento Baño	Limpiador Alcalino (metal/es adicionado)	Promedio. Propagación del corte (mm) en GMW14872	Clasificación de entrecruzado seco*	húmedo Clasificación de entrecruzado*
Control	Método A	Baño A	Limpiador Alcalino Comparativo I	6,0	6,5	7,5
B (comparativo)	Método B	Baño A	Limpiador Alcalino Comparativo II (Co)	5,7	8,8	9,2
C (comparativo)	Método B	Baño A	Limpiador Alcalino Comparativo III (Fe y Co)	5,4	8,8	8,8
D (comparativo)	Método B	Baño B	Limpiador Alcalino Comparativo IV (Mo, nivel alto)	4,3	8,0	9,2
E	Método B	Baño B	Limpiador Alcalino V (Fe y Mo)	5,3	9,3	9,2
F (comparativo)	Método B	Baño B	Limpiador Alcalino Comparativo VI (Mo, nivel bajo)	6,1	8,8	8,8

* Promedio de tres paneles separados

La escala de calificación usada en el Ejemplo 6 fue como se sigue en la Tabla 11 y se definió por una calificación alta indicativa de una mayor adhesión entre la superficie del sustrato, la película de pretratamiento y la capa de recubrimiento orgánico (por ejemplo: electrorrecubrimiento, recubrimiento de acabado o recubrimiento en polvo).

Tabla 11. Descripción de calificación de entrecruzamiento

Calificación	Por ciento de pérdida de pintura
10	Perfecta adherencia de la pintura (0 % de pérdida de pintura)
9	5 % pérdida de pintura
8	10 % pérdida de pintura
7	25 % pérdida de pintura
6	50 % pérdida de pintura
5	60 % pérdida de pintura
4	70 % pérdida de pintura
3	80 % pérdida de pintura
2	90 % pérdida de pintura
1	Mayor a 95 % de pérdida de pintura
0	100 % pérdida de pintura

La prueba de entrecruzado expuesto es una evaluación importante porque la pobre adhesión del entrecruzado indica que hay una debilidad dentro de la pila de recubrimiento automotriz. Esto es especialmente importante en sustratos HDG donde la adhesión de la pintura es un desafío identificado. El problema de la adhesión se agrava aún más porque la superficie exterior de la construcción automotriz es a menudo HDG porque esta proporciona una excelente resistencia a la corrosión.

Estos datos demuestran que la aplicación de la composición de limpiador de la presente invención mejoró significativamente la corrosión y la adhesión en comparación con el control. El limpiador que contiene molibdeno a niveles altos o molibdeno + hierro mostró la mejor mejora en el desempeño cuando se usó con la composición de pretratamiento de metales del Grupo IVB, lo que demuestra que el molibdeno puede reemplazar al cobalto en un limpiador alcalino para mejorar el desempeño y también eliminar los posibles problemas regulatorios asociados con el uso de cobalto.

Ejemplo comparativo 7

Baños alcalinos de limpiador

Los baños alcalinos de limpiador fueron idénticos a los usados en el Ejemplo 1.

Pretratamiento de Zirconio: Se preparó un baño de pretratamiento de zirconio ZircoBond ZB4200 DM (disponible de PPG Industries) de acuerdo con las instrucciones del fabricante. El baño tenía un pH de 4,5 y contenía 190 ppm de zirconio, 20 ppm de cobre y 75 ppm de fluoruro libre. La temperatura del baño fue 27 °C (80 °F) y cuando los paneles pasaron por el baño, este se utilizó por 2 minutos con baja agitación con un mezclador de inmersión (Poly Science Sous Vide).

Pretratamiento con Fosfato de Hierro: Chemfos 158 se preparó como sigue: A un baño de 37,85 (10 galones) de agua del grifo/ciudad se adicionó un volumen 4 % (1,5 litros) de concentrado Chemfos 158 (disponible de PPG). El baño está en un tanque de aspersión de acero inoxidable para aplicaciones de pretratamiento y limpieza. El baño se ajustó a un pH de 5,06 mediante el uso de ChemFil Tampón. Cuando está en uso, la temperatura del baño fue 60 °C (140 °F) y fue usado por una duración de 90 segundos. Adicionalmente, el tanque usa una serie de toberas de chorro en V para fines de aplicación y la presión usada fue de 0,103 MPa a 0,138 Mpa (15-20 psi).

Preparación del panel

Para cada conjunto, 3 paneles de ACT galvanizado por inmersión en caliente (grado expuesto) 60G60U se limpiaron en una de las composiciones anteriores de limpiador por 2 minutos a una temperatura de 49,9 °C (120 °F), se lavaron en un baño de agua desionizada por 10-15 segundos, seguido de un lavado por aspersión con la tobera selectora de tipo 7 con su configuración en "ducha". A continuación, los paneles entraron en uno de los dos tipos de baños de pretratamiento descritos anteriormente. Después de la etapa de pretratamiento los paneles nuevamente se lavaron por aspersión por 10-15 segundos y finalmente los paneles se secaron con aire caliente mediante el uso de un secador de mano Hi-Velocity fabricado por Oster® (número de modelo 078302-300-000) en ajuste alto a una temperatura de aproximadamente 50-55 °C hasta que el panel estuvo seco (aproximadamente 1-5 minutos). Los conjuntos fueron como sigue:

Conjunto 1- Chemkleen estándar 2010- ZB4200

Conjunto 2- Chemkleen estándar 2010- Chemfos 158

5 Conjunto 3- Limpiador Modificado 1- Chemfos 158

Conjunto 4- Limpiador Modificado 2- Chemfos 158

10 Después del secado, los paneles se electrorrecubrieron con electrorrecubrimiento catódico 1K AdvantEdge Industrial, disponible de PPG. El electrorrecubrimiento se aplicó a un objetivo de 0,0254 mm (1,00 mil) de grosor. El rectificador (Xantrex modelo XFR600-2) se configuró en la configuración "Controlado por tiempo". Las condiciones se establecieron en el tiempo ajustado de (90 segundos) con un límite establecido de 50 amperios, un punto de ajuste de tensión de 200 V y un tiempo de rampa de 30 segundos. El electrorrecubrimiento se mantuvo a 32 °C (90 °F), con una velocidad de agitación de 340 rpm. Después de aplicar el electrorrecubrimiento, los paneles se hornearon en un

15 horno (Modelo Despatch LFD-1-42) a 160 °C por 30 minutos. El grosor del recubrimiento se midió mediante el uso de un medidor de grosor de película (Fischer Technology Inc. Modelo FMP40C).

Los paneles electrorrecubiertos se cortaron con una línea vertical de 10,2 cm en el centro del panel hacia abajo del sustrato de metal. Los paneles cortados se expusieron a la prueba de corrosión cíclica GM GMW14872 por 30 días.

20 Los paneles se sometieron a un medio para granallado (MB-2, una partícula plástica granular irregular con una dureza de Moh de 3,5 y un tamaño en un intervalo de 0,58 mm-0,84 mm disponible de Maxi-Blast, Inc., South Bend, Indiana) mediante el uso de un Sistema Transportador en Línea IL-885 Sandblaster (presión de aire entrante de 0,586 MPa (85 psi) regulado a 0,275 MPa (40 psi) para aplicación de Empire Abrasiv Equipment Company, información del modelo: IL885-M9655) después de la prueba de corrosión para eliminar pintura poco adherida y productos de

25 corrosión. Se midió una lectura de pintura afectada a pintura afectada en cada cm a lo largo de este corte creando un total de 10 puntos de medición. A partir de esto, fue usado el promedio de los tres paneles para calcular la propagación promedio del corte reportada en la Tabla 12 más abajo. Las mediciones se realizaron mediante el uso de un calibrador digital Fowler Sylvac Modelo S 235.

30 Tabla 12

Número de Identificación del Conjunto	Propagación Promedio del Corte
Conjunto 1 (Control ZB4200)	4,01 mm
Conjunto 2 (Limpieza estándar- CF158)	12,04 mm
35 Conjunto 3 (Fe Clean- CF158)	4,47 mm
Conjunto 4 (Limpieza Fe/Co- CF158)	3,68 mm

Ejemplo comparativo 8

40 Preparación del baño de limpiador alcalino

Se prepararon baños alcalinos de limpiador libre de fosfatos como sigue:

45 Se preparó un baño Chemkleen 2010LP estándar con una concentración de 1,25 % v/v de Chemkleen 2010LP (un limpiador alcalino sin fosfato disponible de PPG) y 0,125 % de Chemkleen 181 ALP (un aditivo surfactante mezclado sin fosfato, disponible de PPG). Se preparó un baño de 18,93 litros (cinco galones) en agua desionizada.

50 Limpiadores modificados: Para cada limpiador modificado, se preparó un baño de 18,93 litros (cinco galones) de Chemkleen 2010LP como se indicó anteriormente. A estos baños se adicionaron 28,5 g de sal de sodio del ácido D-glucónico (disponible de Sigma Aldrich Corporation), 17,7 g de nitrato de cobalto hexahidrato (disponible de Fisher Scientific, Inc.) y 23,5 g de nitrato férrico (disponible de Sigma Corporación Aldrich). Las concentraciones calculadas de cobalto y hierro de estos baños fueron 190 ppm y 172 ppm, respectivamente. Luego se adicionaron diversos materiales fosfonato, como se detalla en la tabla más abajo.

55 Preparación del activador

El baño de lavado activador se preparó adicionando 1,36 gramos de la dispersión de fosfato de zinc descrita anteriormente por litro de agua desionizada, para dar un baño activador con una concentración de fosfato de zinc de

60 0,5 gramos por litro.

Preparación del baño de fosfatación de zinc

65 Se preparó un concentrado de fosfato de zinc libre de níquel mediante mezclado de los siguientes ingredientes en orden y mezclando exhaustivamente hasta transparencia:

	Agua Desionizada	840,12 g
	Óxido de zinc, disponible de Umicore Zinc Chemicals	28,92 g
5	Ácido fosfórico, 85 %, disponible de Fisher Scientific	238,32 g
	Oxima de Acetaldehído, 50 %, disponible de Sigma-Aldrich Corporation	2,4 g
	Óxido de manganeso, disponible de Sigma-Aldrich Corporation	31,32 g
	Ácido nítrico, 70 %, disponible en Fisher Scientific	21,6 g
10	Dowfax 2A1, disponible de The Dow Chemical Co.	0,6 g
	KF, solución 40 %, disponible de AWSM INDUSTRIES	34,2 g
	Bifluoruro de amonio, disponible de Fisher Scientific	2,52 g

Este concentrado de fosfato de zinc fue usado para preparar un baño de fosfatado de zinc mediante dilución hasta una concentración de 3,7 % en volumen con agua desionizada y ajustando la acidez a un valor de ácido libre de 0,7 – 0,9 puntos de gas con Chemfos Make-up B, disponible de PPG Industries. Se adicionó nitrito de sodio para mantener un valor de 2,3 – 2,7 puntos de gas.

Pretratamiento de zirconio

A 18,93 litros (5 galones) de agua desionizada se adicionaron 16,75 gramos de ácido hexafluorozircónico 45 % (disponible de Honeywell International Inc.), 30 gramos de una solución de cobre 2 % en peso (preparada por disolución de hemipentahidrato de nitrato de cobre, disponible de Fisher Scientific, en agua desionizada), y 15,4 gramos de Chemfos AFL (disponible de PPG). El baño se ajustó para operar en un intervalo de pH de 4,5 a 5,0 con Chemfil Buffer (disponible de PPG).

Preparación del panel de prueba

Para cada corrida, primero se limpiaron dos paneles de acero galvanizado por sumersión en caliente (10,16 x 15,24 cm (4" x 6") de ACT Test Panels, LLC) como sigue: Los paneles de prueba se sumergieron en el baño de limpiador seleccionado a 49 °C por dos minutos, seguido de un lavado por inmersión en agua DI por 15 segundos y un lavado por aspersión con agua DI por 15 segundos. En este punto, los paneles para el pretratamiento con fosfato de zinc se sumergieron en la solución activadora por 60 segundos a temperatura ambiente y después inmediatamente se sumergieron en el baño de fosfato a 52 °C por 120 segundos. Los paneles para el pretratamiento de zirconio se sumergieron en el baño de pretratamiento de zirconio por dos minutos a 27 °C. Después del pretratamiento (fosfato de zinc o zirconio), todos los paneles se lavaron por aspersión con agua DI por 20-30 segundos. Los paneles se secaron con aire caliente mediante el uso de un secador de mano Hi-Velocity fabricado por Oster® (número de modelo 078302-300-000) en ajuste alto a una temperatura de aproximadamente 50- 55 °C hasta que el panel estuvo seco (aproximadamente 1-5 minutos).

Después del secado, los paneles se electrorrecubrieron con electrorrecubrimiento catódico EPIC 200. El electrorrecubrimiento se aplicó para alcanzar un grosor de 0,0168 – 0,0183 mm (0,66 -0,72 mil). El rectificador (Sorensen de Ametek, modelo XG300-5,6) se configuró en la configuración "Controlado por Coulomb". Las condiciones se establecieron con 24 culombios, sin límite de amperaje, punto de ajuste de tensión de 220 V, OVP de 300 V y un tiempo de rampa de 30 s. El electrorrecubrimiento se calentó a 32 °C (90 °F), con una velocidad de agitación de 340 rpm. Después de aplicar el electrorrecubrimiento, los paneles se hornearon en un horno (Modelo Despatch LFD-1-42) a 177 °C por 25 minutos. El grosor del recubrimiento se midió mediante el uso de un medidor de grosor de película (Fischer Technology Inc. Modelo FMP40C).

Pruebas de Paneles

Los paneles electrorrecubiertos se cortaron longitudinalmente en tiras de paneles de 15 mm x 110 mm. Las muestras despegadas se prepararon doblando primero un extremo de cada tira de panel a 90°; Las superficies de prueba se limpiaron con alcohol isopropílico y se trataron con plasma (Diener Electronic modelo ATTO B con bomba Duo 2,5) por 5 minutos (después de bombear hasta una presión de 0,17 mbar, mediante el uso de un suministro de gas N₂ por 1 minuto antes del plasma). Después se unieron pares de paneles de cada conjunto mediante el uso de un adhesivo de fraguado rápido (3M Scotch-Weld DP 460), para fabricar una junta en forma de T. Se dejó curar el adhesivo en condiciones ambientales por 24 horas antes de la prueba. La prueba se realizó tirando la unión a una velocidad nominal de la cruceta de 250 mm/min mediante el uso de un Instron 5567. La energía de fractura G_c se calculó mediante la fórmula:

$$G_c = \frac{1}{b} \left(\frac{dU_e}{da} - \frac{dU_s}{da} - \frac{dU_{at}}{da} - \frac{dU_{db}}{da} \right)$$

donde a es la longitud de la grieta, b es el ancho, dU_e es la energía potencial de la carga externa, dU_s es la energía de deformación almacenada en el sustrato, dU_{dt} es la energía disipada en la deformación por tracción y dU_{db} es la energía disipada en la flexión plástica del sustrato. Los resultados aparecen en la tabla más abajo.

Aditivo limpiador	Energía de fractura (J/m ²)	
	Pretratamiento con Fosfato de Zinc	Pretratamiento de Zirconio
Ninguno (limpiador estándar)	1432	1849
Dequest 2010, 0,8 g/L (60 % material activo)	2734	2628
Dequest 2000, 0,92 g/L (50 % material activo)	2030	2942
Iminodi(ácido metilfosfónico), 0,48 g/L	2207	2690
N,N-Bis(fosfonometil)glicina, 0,61 g/L	3559	2289

REIVINDICACIONES

1. Una composición alcalina acuosa que comprende:
 - un catión hierro en una cantidad de 100 ppm a 500 ppm en base al peso total de la composición, y un catión molibdeno en una cantidad de 10 ppm a 400 ppm en base al peso total de la composición; y un componente alcalino; en donde el pH de la composición alcalina acuosa es al menos 10, y la composición alcalina acuosa incluye no más de 50 ppm de fosfato en base al peso total de la composición.
2. La composición alcalina acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde está presente un catión cobalto, preferentemente en una cantidad de 50 ppm a 5800 ppm en base al peso total de la composición.
3. La composición alcalina acuosa de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un quelante, un oxidante, un surfactante, una especie depositable, un fosfonato o sus combinaciones, en donde
 - el surfactante es aniónico, no iónico, catiónico o anfótero; y/o
 - el fosfonato tiene una relación P-C de al menos 0,10 o comprende un fosfonato polidentado, en donde la relación P-C es el por ciento atómico total de fósforo en un fosfonato dividido por el por ciento atómico total de carbono en una molécula dada.
4. Un sistema de tratamiento para tratar sustratos de metal, que comprende:
 - a) una composición alcalina acuosa de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3; y
 - b) una composición de pretratamiento para tratar al menos una porción del sustrato, que comprende un catión de metal del Grupo IVB.
5. El sistema de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la composición de pretratamiento comprende además un metal electropositivo que comprende níquel, cobre, plata y oro, así como mezclas de los mismos, un catión litio, un catión molibdeno o sus combinaciones; y/o el sistema está sustancialmente libre de fosfato, en donde el término "sustancialmente libre" significa que las composiciones de limpiador y/o capas depositadas a partir de las mismas contienen menos de 25 ppm de cualquier fosfato en base al peso total de la composición de limpiador o la capa.
6. El sistema de cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5, que comprende además al menos una de una composición de prelavado, una composición de poslavado, una solución de recubrimiento, una composición de recubrimiento electrodepositable, una composición de recubrimiento en polvo y una composición líquida.
7. Un sistema de tratamiento para tratar sustratos de metal, que comprende:
 - a) la composición alcalina acuosa de cualquiera de las reivindicaciones 1-3; y
 - c) una composición de pretratamiento para tratar al menos una porción del sustrato, que comprende un fosfato de metal.
8. El sistema de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende además b) un lavado activador para tratar al menos una porción de un sustrato, el lavado activador comprende partículas coloidales de fosfato de titanio.
9. El sistema de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el lavado activador comprende una dispersión de partículas de fosfato de metal que tienen una distribución de tamaño de partícula ponderada en volumen D_{90} no superior a 10 μm medida por dispersión de luz mediante el uso de un Mastersizer 2000, disponible de Malvern Instruments, Ltd., de Malvern, Worcestershire, Reino Unido, en donde el fosfato de metal comprende metales divalentes o trivalentes o sus combinaciones o una dispersión de partículas de fosfato de metal que tiene un tamaño de partícula D_{90} de no más de 1 μm , en donde el fosfato de metal comprende metales divalentes o trivalentes o sus combinaciones.
10. El sistema de cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde el lavado activador comprende además una sal de sulfato de metal, en donde el metal de la sal de sulfato de metal comprende níquel, cobre, zinc, hierro, magnesio, cobalto, aluminio o sus combinaciones.
11. El sistema de cualquiera de las reivindicaciones 7-9, en donde la composición de pretratamiento está sustancialmente libre de níquel, en donde sustancialmente libre significa que el níquel está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 5 ppm o menos, en base al peso total de la composición o capas(s).
12. El sistema de cualquiera de las reivindicaciones 7-11, que comprende además al menos uno de: una segunda composición de pretratamiento para tratar al menos una porción del sustrato, que comprende un

compuesto de metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB;

una composición poslavado; y

una composición de recubrimiento electrodeponible para recubrir al menos una porción del sustrato.

5

13. Un método para tratar un sustrato de metal que comprende poner en contacto al menos una porción de un sustrato con la composición de limpiador de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

14. El método de la reivindicación 13, en donde el contacto es por 60 segundos a 120 segundos.

10

15. Un sustrato tratado con el sistema de tratamiento de cualquiera de las reivindicaciones 4-12, en donde el sustrato incluye sustratos de metal, sustratos de aleaciones de metal y/o sustratos que se han metalizado.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65