

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 743 155**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44 (2006.01)

C25D 3/54 (2006.01)

C25D 13/12 (2006.01)

C25D 13/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2013** **PCT/EP2013/074103**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015** **WO15070930**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2013** **E 13792027 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2019** **EP 3071656**

54 Título: **Composición acuosa de revestimiento para el revestimiento por laca de electro-inmersión de sustratos eléctricamente conductores que contienen bismuto, tanto presente en forma disuelta, como también en forma no disuelta**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.02.2020

73 Titular/es:

BASF COATINGS GMBH (50.0%)
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE y
HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)

72 Inventor/es:

CZIKA, FRANZ-ADOLF;
LEPA, KLAUS y
WAPNER, KRISTOF

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 743 155 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 acuosa de revestimiento para el revestimiento por laca de electro-inmersión de sustratos eléctricamente conductores que contienen bismuto, tanto presente en forma disuelta, como también en forma no disuelta.

- 5 La presente invención hace referencia a un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión, el cual comprende al menos un paso (1) que comprende la puesta en contacto del sustrato con una composición acuosa de revestimiento (A), la cual presenta un valor pH en un rango de 4,0 a 6,5; al menos un ligante que puede depositarse de forma catódica (A1), una cantidad total de al menos 130 ppm de Bi, referido al peso total de (A), donde del mismo al menos 30 ppm de Bi se encuentran presentes en una forma disuelta en (A), (A3), y al menos 100 ppm de Bi se encuentran presentes en una forma no disuelta en (A), (A4), donde la parte de (A4) en % en mol es mayor que la parte de (A3) en % en mol, y presenta al menos un agente complejante (A5) al menos bidentado, adecuado para la complejación de bismuto, donde (A5) se encuentra presente en (A) en una parte de al menos 5 % en mol, referido a la cantidad total del Bi contenido en (A), y donde el paso (1) se realiza en al menos dos etapas consecutivas (1a) y (1b), así como hace referencia a un procedimiento para regular y/o mantener la concentración de (A3) y/o (A4) en la composición de revestimiento (A) durante el procedimiento de revestimiento.

- En el área de los automóviles, los componentes metálicos utilizados para la producción habitualmente deben protegerse contra la corrosión. Las exigencias en cuanto a la protección contra la corrosión que debe alcanzarse son muy elevadas, en particular ya que por parte del fabricante con frecuencia se otorga una garantía contra oxidación por muchos años. Una protección contra la corrosión de esa clase habitualmente se logra mediante un revestimiento de los componentes o de los sustratos utilizados para su fabricación, con al menos un revestimiento adecuado para ello.

- En los procedimientos de revestimiento conocidos, en particular en los procedimientos conocidos utilizados en la industria automotriz, se considera desventajoso el hecho de que esos procedimientos habitualmente prevén un paso de fosfatación como tratamiento previo, en el cual el sustrato que debe revestirse, después de un paso de limpiado opcional y antes de un paso de lacado por inmersión se trata con un fosfato de metal, como fosfato de cinc, en un paso de fosfatación, para garantizar una protección suficiente contra la corrosión. Ese tratamiento previo habitualmente contiene la realización de varios pasos del procedimiento en una pluralidad de cubas de inmersión diferentes y calentadas de diferente modo. Además, durante la realización de un tratamiento previo de esa clase se producen lodos residuales que afectan al medio ambiente y que deben ser eliminados. Por lo tanto, en particular por motivos económicos y ecológicos, se considera deseable poder omitir un paso de tratamiento previo de esa clase, pero alcanzando sin embargo al menos el mismo efecto contra la corrosión que se alcanza con los procedimientos conocidos.

- Las solicitudes EP 2 405 035 A1 y JP 2011-057944 A describen respectivamente una composición de revestimiento que puede depositarse de forma electroforética, la cual contiene de 100 a 1000 ppm, o bien de 100 a 5000 ppm de iones de bismuto trivalentes y un ácido aminopolicarboxílico en la concentración de 0,5 a 10 veces molar, o bien de 0,1 a 5 veces molar, respectivamente referido a la concentración molar de los iones de bismuto trivalentes. De este modo, los iones de bismuto trivalentes se encuentran presentes en forma disuelta en las composiciones de revestimiento descritas en dichos documentos. Sin embargo, en las composiciones de revestimiento conocidas por las solicitudes EP 2 405 035 A1 y JP 2011-057944 A se considera desventajoso el hecho de que primero, en un paso del procedimiento anterior, separado, un compuesto correspondiente que contiene bismuto, soluble en agua, el cual está capacitado para la liberación de los iones de bismuto trivalentes, partiendo de compuestos precursores del bismuto, no solubles en agua, como óxido de bismuto y ácidos aminopolicarboxílicos adecuados, debe producirse como agente complejante. Ese compuesto producido que contiene bismuto, soluble en agua, se agrega sólo entonces a la composición de revestimiento. Las sales de bismuto de esa clase, disueltas en agua, las cuales después de su producción se agregan a una composición de revestimiento que puede depositarse de forma electroforética al aplicarse una tensión en un rango de 100-400 V, son conocidas además por la solicitud EP 1 000 985 A1.

- Las composiciones de revestimiento que contienen bismuto, que pueden depositarse de forma catódica, las cuales pueden depositarse sobre un sustrato adecuado en un paso de revestimiento de una etapa, son conocidas por ejemplo por las solicitudes WO 2009/021719 A2, WO 2004/018580 A1, WO 2004/018570 A2, EP 0 642 558 B2, así como por la solicitud WO 95/07319 A1: La adición de subnitrito de bismuto no soluble en agua en composiciones de revestimiento que pueden depositarse de forma electroforética es conocida por la solicitud WO 2009/021719 A2. El subnitrito de bismuto utilizado actúa como catalizador de reticulación. Por la solicitud WO 2004/018580 A1 se conoce la utilización de subsalicilato de bismuto no soluble en agua en composiciones de revestimiento. Una utilización de subsalicilato de bismuto o de etilhexanoato de bismuto en composiciones de revestimiento como bactericida, se describe en la solicitud WO 2004/018570 A2. Los compuestos de bismuto solubles en agua se conocen además por la solicitud EP 0 642 558 B2, así como por la solicitud WO 95/07319 A1.

La solicitud EP 1 719 806 A1 hace referencia a una composición de laca de electro-inmersión catiónica que se produce mediante la utilización de una pasta de dispersión acuosa que contiene un compuesto de bismuto orgánico, modificado en el ácido, no soluble en agua. Por la solicitud P 0 690 106 A1 se conocen composiciones que contienen compuestos de bismuto solubles en agua como catalizadores para el endurecimiento. La solicitud EP 1 246 874 B1 hace referencia a composiciones que contienen bismuto metálico dispersado de forma coloidal.

Existe una necesidad de composiciones de revestimiento que puedan depositarse de forma electroforética, para el revestimiento al menos parcial de sustratos eléctricamente conductores con una laca de electro-inmersión que - en particular con el fin de omitir el paso de fosfatación realizado de forma habitual como tratamiento previo - posibiliten un procedimiento de revestimiento más económico y más ecológico que las composiciones de revestimiento tradicionales utilizadas, pero que igualmente al menos sean adecuadas en la misma medida para alcanzar el efecto contra la corrosión requerido.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar una composición de revestimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor, el cual presente ventajas en comparación con las composiciones de revestimiento conocidas por el estado del arte. En particular un objeto de la presente invención consiste en proporcionar composiciones de revestimiento de esa clase que posibiliten un procedimiento de revestimiento más económico y/o más ecológico que las composiciones de revestimiento convencionales utilizadas. En particular, además un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento de esa clase que posibilita un revestimiento más económico y/o más ecológico que los procedimientos de revestimiento convencionales, es decir, que por ejemplo permita prescindir de la fosfatación que debe realizarse habitualmente aún antes de un lacado por inmersión, mediante un fosfato de metal, pero con el cual, igualmente, pueda alcanzarse al menos el mismo, y en particular un efecto de protección contra la corrosión mejorado, que el alcanzado con los procedimientos habituales.

Este objeto se soluciona mediante los objetos indicados en las reivindicaciones, así como mediante las formas de ejecución preferentes de esos objetos, descritas en la siguiente descripción.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión, según la reivindicación 1.

La composición acuosa de revestimiento (A) utilizada según la invención, de este modo, se utiliza para la producción de una capa de laca de electro-inmersión sobre una superficie del sustrato, de un sustrato eléctricamente conductor.

De manera llamativa se ha observado que la composición acuosa de revestimiento (A) utilizada según la invención, en particular cuando la misma se utiliza en un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión, permite poder prescindir del paso requerido que debe realizarse habitualmente antes del lacado por inmersión, en particular del lacado por electro-inmersión, de un tratamiento previo del sustrato eléctricamente conductor, que debe revestirse al menos de forma parcial, con un fosfato de metal, como fosfato de cinc, para conformar una capa de fosfato de metal sobre el sustrato, debido a lo cual el procedimiento de revestimiento correspondiente, de este modo, en conjunto puede diseñarse tanto de forma más económica, en particular con una inversión de tiempo y de costes más reducida, como también de forma más ecológica que los procedimientos convencionales.

Particularmente, de manera llamativa se ha observado que la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención posibilita proporcionar sustratos eléctricamente conductores revestidos al menos parcialmente con una capa de electro-inmersión que, en comparación con los sustratos revestidos en correspondencia con los procedimientos convencionales, al menos no presentan desventajas en cuanto a su efecto de protección contra la corrosión, y en particular ofrecen ventajas.

Además, de manera llamativa se ha observado que un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor, en el cual se utiliza la composición de revestimiento utilizada según la invención, en particular mediante un paso (1) de dos etapas, y dentro de ese paso (1) mediante la etapa (1a), permite alcanzar un revestimiento significativo del sustrato con Bi, en particular de al menos 10 mg/m² de Bi.

Asimismo, de manera llamativa se ha observado que la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención permite poder omitir un paso del procedimiento separado, necesario habitualmente antes de la producción de la composición de revestimiento, a saber, la producción de un compuesto que contiene bismuto, soluble en agua, el cual habitualmente debe agregarse sólo posteriormente a la composición de revestimiento.

Además, de manera llamativa se ha observado que la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención permite que pueda evitarse un enriquecimiento del agente complejante (A5) en la composición de revestimiento (A). Un enriquecimiento del agente complejante (A5) en la composición de revestimiento, resultante de ello, habitualmente puede ocasionar problemas en cuanto a la estabilidad del baño de inmersión. De manera llamativa

esto puede contrarrestarse mediante el aumento de la parte del componente (A4) en la composición de revestimiento (A). Lo mencionado en particular se posibilita mediante un procedimiento para regular y/o mantener la concentración del componente (A3) y/o (A4) en la composición de revestimiento (A) según la invención durante la realización del procedimiento de revestimiento según la invención.

5 La expresión "que comprende", en el sentido de la presente invención, por ejemplo con relación a la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención, en una forma de realización preferente significa "que se compone de". De este modo, en cuanto a la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención, en esa forma de ejecución preferente, pueden estar contenidos en la composición de revestimiento (A) uno o varios de los otros componentes mencionados a continuación, contenidos de manera opcional en la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención, como - junto (A1), (A3), (A4), (A5) y agua, así como eventualmente (A2), por ejemplo los componentes opcionales (A6) y/o (A7) y/o (A8), así como eventualmente disolventes orgánicos que se encuentran presentes. Todos los componentes, de este modo, pueden estar contenidos en la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención, en sus formas de ejecución preferentes antes mencionadas y que se mencionan a continuación.

15 Sustrato

Como sustrato eléctricamente conductor utilizado según la invención son adecuados todos los sustratos eléctricamente conductores utilizados de forma habitual y conocidos por el experto. Preferentemente, los sustratos eléctricamente conductores utilizados según la invención están seleccionados del grupo compuesto por acero, preferentemente acero seleccionado del grupo compuesto por acero laminado en frío, acero recubierto de cinc, como acero recubierto de cinc por inmersión, acero galvanizado de aleación (como por ejemplo los productos Galvalume, Galvannealed o Galfan), y acero aluminizado, aluminio y magnesio; en particular son adecuados el acero recubierto de cinc y el aluminio. Además, como sustratos son adecuados el acero laminado en caliente, acero de alta resistencia, aleaciones de Zn/Mg y aleaciones de Zn/Ni. Como sustratos son adecuados en particular partes de carrocerías o carrocerías completas de automóviles que deben producirse. El procedimiento según la invención puede utilizarse también para el revestimiento previo en continuo (Coil-Coating). Antes de que se utilice el respectivo sustrato eléctricamente conductor, de manera preferente, tiene lugar un lavado y/o un desengrasado del sustrato.

El sustrato eléctricamente conductor utilizado según la invención puede ser un sustrato tratado previamente con al menos un fosfato de metal. El sustrato eléctricamente conductor utilizado según la invención puede ser además un sustrato cromado. Un tratamiento previo de esa clase, mediante una fosfatación o una cromatación, las cuales habitualmente tienen lugar después del lavado del sustrato y antes del lacado por inmersión del sustrato, es en particular un paso de tratamiento previo habitual en la industria automotriz. A este respecto, en particular se considera deseable que un tratamiento previo realizado de manera opcional esté diseñado ventajosamente bajo puntos de vista ecológicos y/u económicos. Por ejemplo, por lo tanto, es posible un paso de tratamiento previo opcional en el cual, en lugar de una fosfatación tricatónica habitual, se prescinda del componente de níquel y, en lugar de ello, se realice una fosfatación bicatónica (que contiene cationes de cinc y de manganeso y no cationes de níquel) del sustrato eléctricamente conductor utilizado según la invención, aún antes de un revestimiento con la composición acuosa de revestimiento (A).

Sin embargo, precisamente un objeto de la presente invención consiste en que pueda prescindirse de un tratamiento previo de esa clase del sustrato eléctricamente conductor que debe revestirse al menos de forma parcial mediante fosfatación con un fosfato de metal, como por ejemplo fosfato de cinc o mediante una cromatación. En una forma de ejecución preferente, el sustrato eléctricamente conductor utilizado según la invención, por lo tanto, no es un sustrato fosfatado o cromado de esa clase.

El sustrato eléctricamente conductor utilizado según la invención puede ser tratado previamente, aún antes de un revestimiento con la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención, con una composición acuosa de tratamiento previo, la cual comprende al menos un compuesto soluble en agua que contiene al menos un átomo de Ti y/o al menos un átomo de Zr, y al menos un compuesto soluble en agua como fuente de iones de fluoruro, que contiene al menos un átomo de flúor, o con una composición acuosa de tratamiento previo que comprende un compuesto soluble en agua que puede obtenerse mediante la reacción de al menos un compuesto soluble en agua que contiene al menos un átomo de Ti y/o al menos un átomo de Zr, con al menos un compuesto soluble en agua como fuente de iones de fluoruro, que contiene al menos un átomo de flúor.

Preferentemente, al menos un átomo de Ti y/o al menos un átomo de Zr presentan el nivel de oxidación +4. Preferentemente, la composición acuosa de tratamiento previo, debido a los componentes contenidos en la misma, de manera preferente además debido a las cantidades seleccionadas de modo correspondiente de esos componentes, contiene un complejo de flúor, como por ejemplo un hexafluoro-metalato, es decir, en particular hexafluoro-titanato y/o al menos un hexafluoro-circonato. Preferentemente, la composición de tratamiento previo presenta una concentración total de los elementos Ti y/o Zr que no se ubica por debajo de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, pero que

no es superior a $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L. La producción de esas composiciones de tratamiento previo y su utilización en el tratamiento previo de sustrato eléctricamente conductor se conoce por ejemplo por la solicitud WO 2009/115504 A1.

Preferentemente, la composición de tratamiento previo contiene además iones de cobre, preferentemente iones de cobre (II), así como eventualmente uno o varios compuestos solubles en agua y/o que pueden dispersarse en agua, los cuales contienen al menos un ion de metal seleccionado del grupo compuesto por Ca, Mg, Al, B, Zn, Mn y W, así como mezclas de los mismos, preferentemente al menos un aluminosilicato y en particular uno tal que presente una relación atómica, de átomos de Al con respecto a átomos de Si, de al menos 1:3. La producción de esas composiciones de tratamiento previo y su utilización en el tratamiento previo de sustrato eléctricamente conductor se conoce por ejemplo por la solicitud WO 2009/115504 A1. Los aluminosilicatos preferentemente se encuentran presentes como nanopartículas, con un tamaño de las partículas que puede determinarse mediante dispersión de luz dinámica, en un rango de 1 a 100 nm. El tamaño de las partículas medio, que puede determinarse mediante dispersión de luz dinámica, de las nanopartículas de esa clase en el rango de 1 a 100 nm, se determina conforme a DIN ISO 13321 (fecha: 1/10/2004).

En una forma de ejecución preferente, el sustrato eléctricamente conductor utilizado según la invención, sin embargo, es un sustrato que no ha sido tratado previamente con una composición de tratamiento previo de esa clase.

Componente (A1) y componente (A2) opcional

La composición acuosa de revestimiento (A) utilizada según la invención comprende al menos un ligante que puede depositarse catódicamente, como componente (A1) y eventualmente al menos un reticulante, como componente (A2).

El término "ligante" como elemento constituyente de la composición de revestimiento (A), en el sentido de la presente invención, comprende preferentemente las resinas de polímeros que pueden depositarse de forma catódica, responsables de la formación de películas, de la composición acuosa de revestimiento (A) utilizada según la invención, en donde sin embargo reticulante que eventualmente se encuentra presente no está incluido también dentro del término ligante. Preferentemente, un "ligante", en el sentido de la presente invención, por lo tanto, es una resina de polímeros, en donde sin embargo reticulante que eventualmente se encuentra presente no está incluido también dentro del término ligante. En particular, además pigmentos y agentes de carga que eventualmente se encuentran presentes no están considerados dentro del término ligante. Preferentemente, además, el componente (A5) no está considerado dentro del término ligante cuando ese componente se trata de un agente complejante de polímeros.

Preferentemente, para la producción de la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención se utiliza una dispersión acuosa o una solución acuosa, de modo especialmente preferente al menos una dispersión acuosa que contiene al menos el ligante que puede depositarse de forma catódica (A1) y al menos un reticulante (A2) que eventualmente se encuentra presente. Esa dispersión o solución acuosa que se encuentra contenida (A1), y eventualmente (A2), preferentemente presentan una parte no volátil, es decir, una parte de cuerpos sólidos, en un rango de 25 a 60 % en peso, de modo especialmente preferente en un rango de 27,5 a 55 % en peso, de modo completamente preferente en un rango de 30 a 50 % en peso, de modo aún más preferente en un rango de 32,5 a 45 % en peso, en particular en un rango de 35 a 42,5 % en peso, respectivamente referido al peso total de esa dispersión o solución acuosa.

Los métodos de determinación para determinar la parte de cuerpos sólidos son conocidos por el experto. Preferentemente, la parte de cuerpos sólidos se determina conforme a DIN EN ISO 3251 (fecha: 1/6/2008), en particular por un periodo de 30 minutos a 180°C, conforme a dicha forma.

Para el experto son conocidos ligantes (A1) que pueden depositarse de forma catódica. De manera especialmente preferente el ligante es un ligante que puede depositarse de forma catódica. El ligante utilizado según la invención preferentemente es un ligante que puede disolverse o dispersarse en agua.

Todos los ligantes comunes que pueden depositarse de forma catódica, conocidos por el experto, son adecuados como componente de ligante (A1) de la composición acuosa de revestimiento (A) utilizada según la invención.

Preferentemente, el ligante (A1) presenta grupos funcionales reactivos que posibilitan una reacción de reticulación. El ligante (A1) es un ligante auto-reticulante o que se reticula de forma externa, preferentemente un ligante que se reticula de forma externa. Para posibilitar una reacción de reticulación, la composición de revestimiento (A), por lo tanto, junto con al menos un ligante (A1), de manera preferente, contiene además al menos un reticulante (A2).

El ligante (A1) contenido en la composición de revestimiento (A), así como el reticulante (A2) eventualmente contenido, de manera preferente, pueden reticularse de forma térmica. Preferentemente, el ligante (A1) y el

reticulante (A2) eventualmente contenido pueden reticularse en el caso de un calentamiento a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, es decir, por encima de 18-23°C. Preferentemente, el ligante (A1) y el reticulante (A2) eventualmente contenido pueden reticularse sólo en el caso de temperaturas del horno $\geq 80^{\circ}\text{C}$, de modo más preferente $\geq 110^{\circ}\text{C}$, de modo especialmente preferente $\geq 130^{\circ}\text{C}$ y de forma completamente preferente $\geq 140^{\circ}\text{C}$. De manera especialmente ventajosa, el ligante (A1) y el reticulante (A2) eventualmente contenido (A2) pueden reticularse a una temperatura de 100 a 250°C, de modo más preferente de 125 a 250°C y de modo especialmente preferente de 150 a 250°C.

Preferentemente, la composición de revestimiento (A) comprende al menos un ligante (A1) que presenta grupos funcionales reactivos que, preferentemente en combinación con al menos un reticulante (A2), posibilitan una reacción de reticulación.

Se consideran todos los grupos funcionales reactivos comunes que pueden reticularse, conocidos por el experto. Preferentemente, el ligante (A1) presenta grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo compuesto por grupos amino primarios eventualmente sustituidos, grupos amino secundarios eventualmente sustituidos, grupos amino terciarios eventualmente sustituidos, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carboxilo, grupos que presentan al menos un enlace doble $\text{C}=\text{C}$, como por ejemplo grupos vinilo o grupos (met)acrilato, y grupos epóxido, donde los grupos amino primarios y secundarios pueden estar sustituidos con 1 ó 2 ó 3 sustituyentes, respectivamente de forma independiente unos de otros, seleccionados del grupo compuesto por radicales alifáticos C_{1-6} , como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo, donde esos radicales alifáticos C_{1-6} , a su vez, pueden estar sustituidos eventualmente con 1, 2 ó 3 sustituyentes, respectivamente de forma independiente unos de otros, seleccionados del grupo compuesto por OH , NH_2 , $\text{NH}(\text{C}_{1-6}\text{-alquilo})$ y $\text{N}(\text{C}_{1-6}\text{-alquilo})_2$. Se considera especialmente preferente al menos un ligante (A1) que presenta grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo compuesto por grupos amino primarios eventualmente sustituidos, grupos amino secundarios eventualmente sustituidos, y grupos hidroxilo, donde los grupos amino primarios y secundarios eventualmente pueden estar sustituidos con 1 ó 2 ó 3 sustituyentes, respectivamente de forma independiente unos de otros, seleccionados del grupo compuesto por radicales alifáticos C_{1-6} , como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo, donde esos radicales alifáticos C_{1-6} , a su vez, pueden estar sustituidos eventualmente con 1, 2 ó 3 sustituyentes, respectivamente de forma independiente unos de otros, seleccionados del grupo compuesto por OH , NH_2 , $\text{NH}(\text{C}_{1-6}\text{-alquilo})$ y $\text{N}(\text{C}_{1-6}\text{-alquilo})_2$. Los grupos funcionales reactivos, en particular los grupos amino primarios y secundarios eventualmente sustituidos, pueden estar presentes eventualmente al menos parcialmente de forma protonada.

De manera especialmente preferente, el ligante (A1) presenta grupos amino que eventualmente, al menos de forma parcial, se encuentran presentes de forma protonada, de modo completamente preferente aquellos grupos amino terciarios que respectivamente de forma independiente unos de otros, presentan dos grupos C_{1-3} alquilo sustituidos respectivamente al menos de forma simple con un grupo hidroxilo, en particular los dos grupos hidroxietilo, respectivamente independientes uno de otro, dos grupos hidroxipropilo o un grupo hidroxilpropilo y un grupo hidroxi-etilo, donde el ligante (A1) preferentemente es al menos una resina de polímeros. Los ligantes de esa clase pueden obtenerse por ejemplo según un procedimiento que está descrito en la solicitud JP 2011-057944 A.

Preferentemente, el ligante (A1) contenido en la composición de revestimiento (A), es al menos una resina de polímeros a base de acrilato y/o al menos una resina de polímeros a base de epóxido, en particular al menos una resina catiónica a base de epóxido y amino- modificada. La producción de resinas a base de epóxidos catiónicas, amino -modificadas, es conocida y se describe por ejemplo en las solicitudes DE 35 18 732, DE 35 18 770, EP 0 004 090, EP 0 012 463, EP 0 961 797 B1 y EP 0 505 445 B1. Como resinas a base de epóxido catiónicas, amino-modificadas, se entienden preferentemente productos de reacción de al menos un poliepóxido eventualmente modificado, es decir, de un compuesto eventualmente modificado, con dos o más grupos epóxido, y al menos una amina, preferentemente soluble en agua, preferentemente con al menos una amina primaria y/o secundaria de esa clase. Se consideran como poliepóxidos especialmente preferentes los poliglicidil éteres de polifenoles producidos a partir de polifenoles y epi-haloidrinas. Como polifenoles pueden utilizarse en particular bisfenol A y/o bisfenol F. Otros poliepóxidos adecuados son poliglicidil éteres de alcoholes polivalentes, como por ejemplo etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol- 1-4-propilenglicol, 1,5-pentandiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerina y bis-(4-hidroxiciclohexil)2,2propano. Como poliepóxidos modificados se entienden aquellos poliepóxidos en los cuales una parte de los grupos funcionales reactivos se ha hecho reaccionar con al menos un compuesto modificado.

Ejemplos de compuestos modificados de esa clase son:

a) compuestos que contienen grupos carboxilo, como ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados (por ejemplo ácido benzoico, ácido graso de linaza, ácido 2-etilhexanoico, ácido versático), ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos de diferente longitud de cadena (por ejemplo ácido adípico, ácido sebásico, ácido isoftálico o ácidos grados diméricos, ácidos hidroxialquilcarboxílicos (por ejemplo ácido láctico, ácido dimetilpropiónico), así como poliésteres que contienen grupos carboxilo, o

- b) compuestos que contienen grupos amino, como dietilamina o etilhexilamina o diaminas con grupos amino secundarios, por ejemplo N,N'-dialquilalquilendiaminas, como dimetiletilendiamina, N,N'-dialquilpolioxialquilendiaminas, como N,N'- dimetilpolioxipropilendiamina, alquilendiaminas cianoalquiladas, como bis-N,N'-cianoetil-etilendiamina, polioxialquilendiaminas cianoalquiladas, como bis-N,N'-cianoetilpolioxipropilendiamina, poliaminoamidas,
- c) compuestos que contienen grupos hidroxilo, como neopentilglicol, neopentilglicol bis-etoxilado, éster neopentilglicol del ácido hidroxipivalínico, dimetilhidantoína-N,N'-dietanol, hexanodiol-1,6, hexanodiol-2,5, 1,4-bis- (hidroximetil) ciclohexano, 1,1-isopropiliden-bis-(p-fenoxi)-2-propanol, trimetilolpropano, pentaeritrito o aminoalcoholes, como trietanolamina, metildietanolamina o alquilcetimas que contienen grupos hidroxilo, como aminometilpropanodiol- 1,3-metil-isobutilcetimina o tris-(hidroximetil)-aminometano-ciclohexanonacetimina, así como también poliglicóler, polioles de poliéster, polioles de poliéter, polioles de policaprolactona, polioles de policaprolactama de diferente funcionalidad y pesos moleculares o
- d) ésteres metílicos de ácidos grados saturados o insaturados que, en presencia de metilato de sodio, son transesterificados con grupos hidroxilo de las resinas epoxi.
- Son ejemplos de aminas que pueden utilizarse las mono- y dialquilaminas, como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, metilbutilamina, alcanolaminas, como por ejemplo metiletanolamina o dietanolamina, dialquilaminoalquilaminas, como por ejemplo dimetilaminoetilamina, dietilaminopropilamina, o dimetilaminopropilamina. Las aminas que pueden utilizarse también pueden contener otros grupos funcionales, en tanto los mismos no afecten la reacción de la amina con el grupo epóxido del poliepóxido eventualmente modificado, ni tampoco conduzcan a una gelificación de la mezcla de reacción. Preferentemente se utilizan aminas secundarias. Las cargas requeridas para la capacidad de dilución en agua y la deposición eléctrica pueden generarse mediante protonación con ácidos solubles en agua (por ejemplo ácido bórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, preferentemente ácido acético). Otra posibilidad para la introducción de grupos catiónicos en el poliepóxido eventualmente modificado consiste en la reacción de grupos epóxido del poliepóxido con sales de amina.
- De manera preferente, la composición de revestimiento (A), junto con al menos un ligante (A1) que puede depositarse de forma catódica, comprende al menos un reticulante (A2) que posibilita una reacción de reticulación con los grupos funcionales reactivos del ligante (A1).
- Pueden utilizarse todos los reticulantes (A2) habituales, conocidos por el experto, como por ejemplo fenoplastos, bases de Mannich polifuncionales, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, epóxidos, poliisocianatos libres y/o poliisocianatos bloqueados, en particular poliisocianatos bloqueados.
- Un reticulante (A2) especialmente preferente es un poliisocianato bloqueado. Como poliisocianatos bloqueados puede utilizarse cualquier poliisocianato, como por ejemplo diisocianatos, en los cuales los grupos isocianato han reaccionado con un compuesto, de manera que el poliisocianato bloqueado formado es resistente con respecto a grupos hidroxilo y amino, como grupos amino primarios y/o secundarios a temperatura ambiente, es decir, a una temperatura de 18 a 23°C, a temperaturas aumentadas, por ejemplo a $\geq 80^\circ\text{C}$, de modo más preferente a $\geq 110^\circ\text{C}$, de modo especialmente preferente $\geq 130^\circ\text{C}$ y de modo completamente preferente $\geq 140^\circ\text{C}$ o de 90°C a 300°C o de 100 a 250°C , de modo aún más preferente de 125 a 250°C y de modo especialmente preferente de 150 a 250° , pero reacciona.
- En la producción de los poliisocianatos bloqueados puede utilizarse cualquier poliisocianato orgánico adecuado para la reticulación. Como isocianatos preferentemente se utilizan isocianatos (hetero)alifáticos, (hetero)cicloalifáticos, (hetero)aromáticos o (hetero) alifáticos- (hetero)aromáticos. Se consideran preferentes los diisocianatos que contienen de 2 a 36, en particular de 6 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos preferentes el diisocianato de 1,2-etileno, diisocianato de 1,4- tetrametileno, diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-(2,4,4)-trimetil-1,6-hexametileno (TMDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, diisocianato de 1,12- dodecano, ω,ω' -diisocianatodipropiléter, 1,3- diisocianato de ciclobuteno-1,3, ciclohexano-1,3- y -1,4-diisocianato, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4-diisocianatometil- 2,3,5,6-tetrametil-ciclohexano, decahidro-8-metil-(1,4-metanol-naftaleno-2 (o 3), 5-ilendimetilen diisocianato, hexahidro-4,7-metano-indano-1 (o 2), 5 (o 6) ilendimetilen diisocianato, hexahidro-4,7-metano-indano-1 (o 2), 5 (o 6) ilen diisocianato, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotoluleno diisocianato (H6-TDI), 2,4- y/o 2,6-tolueno diisocianato (TDI), perhidro-2,4'-difenilmetano diisocianato, perhidro-4,4'-difenilmetano diisocianato (H12MDI), 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octametildiciclohexilmetano, ω,ω' -diisocianato-1,4-dietilbenceno, 1,4-diisocianato metil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2-metil-1,5-diisocianatopentano (MPDI), 2-etil-1,4-diisocianatobutano, 1,10-diisocianatodecano, 1,5-diisocianatohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometilciclohexano, 2,5(2,6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDI), así como cualquier mezcla de esos compuestos. También pueden utilizarse poliisocianatos de funcionalidad isocianato más elevada. Son ejemplos de ello el diisocianato de

hexametileno trimerizado y el diisocianato de isoforona trimerizado. Pueden utilizarse además mezclas de poliisocianatos. Los poliisocianatos orgánicos que se consideran en la invención como reticulantes (A2) pueden ser también prepolímeros que se derivan por ejemplo desde un poliol, incluso de un poliol de poliéter o de un poliol de poliéster. Se consideran completamente preferentes el diisocianato de 4-tolueno y/o el diisocianato de 2,6-tolueno (TDI), así como mezclas isoméricas de diisocianato de 2,4-tolueno y diisocianato de 2,6-tolueno y/o diisocianato de difenilmetano (MDI).

Para el bloqueo de los poliisocianatos preferentemente puede utilizarse cualquier aminoalcohol alifático, cicloalifático o aromático adecuado. Como ejemplos de éstos pueden mencionarse los alcoholes alifáticos, como el alcohol de metilo, alcohol de etilo, alcohol de cloroetilo, alcohol de propilo, alcohol de butilo, alcohol de amilo, alcohol de hexilo, alcohol de heptilo, alcohol de octilo, alcohol de nonilo, alcohol de 3,3,5-trimetilhexilo, alcohol de decilo y alcohol de laurilo; alcoholes cicloalifáticos como ciclopentanol y ciclohexanol, alcoholes de alquilo aromáticos, como fenilcarbinol y metilfenilcarbinol. Otros agentes de bloqueo adecuados son las hidroxilaminas, como etanolamina, oximas, como metiletilcetoxima, acetoxima y ciclohexanoxima y aminas, como dibutilamina y diisopropilamina.

Preferentemente, la relación en peso relativa de al menos un ligante (A1) y de al menos un reticulante (A2) que eventualmente se encuentra presente, en la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención, de uno con respecto a otro, se ubica en un rango de 4:1 a 1,1:1, de modo especialmente preferente en un rango de 3:1 a 1,1:1, de modo completamente preferente en un rango de 2,5:1 a 1,1:1, en particular en un rango de 2,1:1 a 1,1:1, respectivamente referido a la parte de cuerpos sólidos de al menos un ligante (A1) y de al menos un reticulante (A2) en la composición de revestimiento (A).

En otra forma de ejecución preferente, la relación en peso relativa de al menos un ligante (A1) y de al menos un reticulante (A2) que eventualmente se encuentra presente, en la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención, de uno con respecto a otro, se ubica en un rango de 4:1 a 1,5:1, de modo especialmente preferente en un rango de 3:1 a 1,5:1, de modo completamente preferente en un rango de 2,5:1 a 1,5:1, en particular en un rango de 2,1:1 a 1,5:1, respectivamente referido a la parte de cuerpos sólidos de al menos un ligante (A1) y de al menos un reticulante (A2) en la composición de revestimiento (A).

Composición de revestimiento (A)

La composición acuosa de revestimiento (A) según la invención es adecuada para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión, es decir que es adecuado para ser aplicado, al menos de forma parcial, en forma de una laca de electro-inmersión, sobre la superficie del sustrato, de un sustrato eléctricamente conductor. Preferentemente, toda la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención puede depositarse de forma catódica.

Las composiciones de revestimiento acuosas (A) según la invención contienen agua como diluyente líquido.

El término "acuosa", con relación a la composición de revestimiento (A), se entiende preferentemente como aquellas composiciones de revestimiento líquidas (A) según la invención que - como diluyente líquido - es decir, como disolvente líquido y/o dispersante, contienen agua como componente principal. Eventualmente, sin embargo, las composiciones de revestimiento (A) pueden contener al menos un disolvente orgánico en proporciones reducidas. Como ejemplos de disolventes orgánicos de esa clase pueden mencionarse hidrocarburos heterocíclicos, alifáticos o aromáticos, alcoholes mono - o polivalentes, en particular metanol y/o etanol, éteres, ésteres, cetonas y amidas, como por ejemplo N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, dimetilformamida, tolueno, xileno, butanol, etil- y butilglicol, así como sus acetatos, butildiglicol, dimetil éter de dietilenglicol, ciclohexanona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetona, isoforona. De manera preferente, la parte de esos disolventes orgánicos asciende como máximo a 20,0 % en peso, de modo especialmente preferente como máximo a 15,0 % en peso, de modo completamente preferente como máximo a 10,0 % en peso, en particular como máximo a 5,0 % en peso o como máximo a 4,0 % en peso o como máximo a 3,0 % en peso, de modo aún más preferente como máximo a 2,5 % en peso o como máximo a 2,0 % en peso o como máximo a 1,5 % en peso, del modo más preferente como máximo a 1,0 % en peso o como máximo a 0,5 % en peso, respectivamente referido a la parte total de los diluyentes líquidos contenidos en la composición de revestimiento (A), es decir, disolventes y dispersantes líquidos.

La partes en % en peso de todos los componentes contenidos en la composición de revestimiento (A) según la invención, es decir las partes de (A1), (A3), (A4), (A5) y agua, así como eventualmente de (A2) y/o (A6) y/o (A7) y/o (A8) y/o disolventes orgánicos, preferentemente se suman al 100 % en peso, referido al peso total de la composición de revestimiento (A).

Preferentemente, la composición acuosa de revestimiento (A) presenta una parte de cuerpos sólidos en el rango de 5 a 45 % en peso, de modo especialmente preferente en el rango de 7,5 a 35 % en peso, de modo completamente preferente de 10 a 30 % en peso, de modo aún más preferente en el rango de 12,5 a 25 % en peso o en el rango de

15 a 30 % en peso o en el rango de 15 a 25 % en peso, en particular de 17 a 22 % en peso, respectivamente referido al peso total de la composición acuosa de revestimiento (A). Los métodos de determinación para determinar la parte de cuerpos sólidos son conocidos por el experto. Preferentemente, la parte de cuerpos sólidos se determina conforme a DIN EN ISO 3251 (fecha: 01/06/08).

- 5 La composición acuosa de revestimiento (A) utilizada según la invención, de manera preferente, es una dispersión o solución acuosa, preferentemente una dispersión acuosa.

La composición de revestimiento (A) según la invención presenta un valor pH en un rango de 4,0 a 6,5. Preferentemente, la composición de revestimiento (A) utilizada según la invención presenta un valor pH en el rango de 4,2 a 6,5, en particular en el rango de 4,4 a 6,5 o en el rango de 4,6 a 6,5, en particular preferentemente en el
10 rango de 4,8 a 6,4, del modo más preferente en el rango de 5,0 a 6,2 o de 5,2 a 6,0 o de 5,5 a 6,0. Los métodos para regular los valores pH en composiciones acuosas son conocidos por el experto. Preferentemente, la regulación del valor pH deseado tiene lugar mediante la adición de al menos un ácido, de modo especialmente preferente de al menos un ácido inorgánico y/o de al menos un ácido orgánico. Los ácidos inorgánicos adecuados son por ejemplo el ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido nítrico. Son ácidos orgánicos adecuados por ejemplo el
15 ácido propiónico, ácido láctico, ácido acético y/o ácido fórmico. De manera alternativa o adicional, y además de manera preferente, al menos el componente (A5) que se encuentra presente en la composición de revestimiento (A) puede utilizarse para regular el valor pH, en tanto el mismo sea adecuado para ello, es decir, que por ejemplo presente al menos un grupo funcional que pueda deprotonarse, como por ejemplo un grupo carboxilo y/o un grupo OH fenólico.

20 Preferentemente, la composición de revestimiento (A) según la invención puede obtenerse mediante la transformación parcial de al menos un compuesto de bismuto no soluble en agua, mediante la reacción parcial de ese compuesto con al menos un agente complejante al menos bidentado, adecuado para la complejación de bismuto (A5) en al menos un compuesto de bismuto (A3) soluble en agua, en agua, eventualmente en presencia de al menos uno de los componentes (A1) y/o (A2), con la obtención de una mezcla que contiene al menos los
25 componentes (A3), (A4) y (A5), así como eventualmente al menos uno de los componentes (A6) a (A8) y/o eventualmente (A1) y/o (A2) de la composición de revestimiento (A), y eventualmente el mezclado de la mezcla así obtenida al menos con el componente (A1) y eventualmente con el componente (A2), eventualmente en presencia de al menos uno de los componentes (A6) a (A8), con la obtención de la composición de revestimiento (A).

30 Preferentemente, el compuesto de bismuto no soluble en agua utilizado forma parte de una pasta de pigmento que contiene al menos un pigmento (A6).

Preferentemente, la composición de revestimiento (A) según la invención puede obtenerse sin que se necesite una producción separada de una solución acuosa del componente (A3). Esto ahorra tiempo y costes, así como posibles problemas que se presentan en cuanto a la estabilidad de la composición de revestimiento (A) al agregar una
35 solución acuosa de esa clase al componente (A3), en particular cuando la composición de revestimiento se utiliza en un baño de laca de inmersión para el revestimiento al menos parcial de sustratos eléctricamente conductores.

La composición de revestimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 130 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A).

40 Como el término "bismuto", en particular con relación a la cantidad total de bismuto en la composición de revestimiento (A) y en el componente (A3), así como eventualmente (A4), en el sentido de la presente invención se entienden preferentemente átomos de bismuto catiónicos de diferentes valencias, eventualmente cargados, como por ejemplo cargados de forma positiva. El bismuto puede presentarse en forma trivalente (Bi(III)), pero de manera alternativa o adicional puede presentarse también en otros niveles de oxidación. La cantidad de bismuto se calcula respectivamente como metal de bismuto.

45 Preferentemente, la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A) asciende por lo menos a 150 ppm o por lo menos a 175 ppm o por lo menos a 200 ppm, de modo especialmente preferente por lo menos a 300 ppm, de modo completamente preferente por lo menos a 500 o por lo menos a 750 ppm, en particular por lo menos a 1 000 ppm o por lo menos a 1 500 ppm o por lo menos a 2 000 ppm, respectivamente referido al peso total de la composición de revestimiento (A). De este modo, la cantidad total del bismuto contenido en la
50 composición de revestimiento (A) de manera preferente asciende respectivamente como máximo a 20 000 ppm, de modo especialmente preferente como máximo a 15 000 ppm, de modo completamente preferente como máximo a 10 000 ppm o como máximo a 7 500 ppm, en particular como máximo a 5 000 ppm o como máximo a 4 000 ppm, respectivamente referido al peso total de la composición de revestimiento (A). Preferentemente, la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A), referido al peso total de la composición acuosa de revestimiento (A), se ubica en un rango de 10 ppm a 20 000 ppm, de modo especialmente preferente en un rango de
55 50 ppm a 15 000 ppm, de modo completamente preferente en un rango de 100 ppm a 10 000 ppm, de modo especialmente preferente en un rango de 500 ppm a 10 000 ppm o en un rango de 500 a 20 000 ppm o en un rango

de 1 000 ppm a 10 000 ppm o en un rango de 1 000 ppm a 5 000 ppm o en un rango de 500 ppm a 3 000 ppm. Preferentemente, la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A) es respectivamente la suma de (A3) y (A4). La cantidad de bismuto, calculada como metal, puede determinarse mediante el siguiente método (ICP-OES).

5 Componente (A3)

La composición de revestimiento (A) según la invención contiene una cantidad total de al menos 130 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), donde del mismo

(A3) al menos 30 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma disuelta en la composición de revestimiento (A), y

10 (A4) al menos 100 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma no disuelta en la composición de revestimiento (A).

Preferentemente, los componentes (A3) y (A5) se encuentran presentes en forma de un complejo y/o de una sal de los componentes (A3) y (A5) en la composición de revestimiento (A). Al menos 30 ppm de bismuto que se encuentran presentes en forma disuelta, como componente (A3) en la composición de revestimiento, se encuentran presentes por tanto preferentemente junto con el componente (A5), en forma de un compuesto de bismuto disuelto en la composición de revestimiento (A), en particular en forma de al menos una sal disuelta y/o de un complejo de los componentes (A3) y (A5). De manera alternativa y/o adicional, el componente (A3) puede encontrarse presente por ejemplo también en forma de bismuto trivalente hidratado.

15 Preferentemente, como componente (A3) se encuentra presente al menos bismuto parcialmente trivalente. El mismo puede estar presente hidratado y/o en forma de al menos una sal disuelta y/o de un complejo, en particular junto con (A5).

20 La expresión "que se encuentra presente de forma disuelta", con relación al componente (A3) de la composición de revestimiento (A) según la invención, de manera preferente, se entiende de manera que el componente (A3), a una temperatura de la composición de revestimiento (A) en un rango de 18 a 40° C, se encuentra presente de forma disuelta en la composición de revestimiento (A). De manera preferente el componente (A3) es soluble en agua.

25 Preferentemente, el componente (A3) puede obtenerse de al menos un compuesto de bismuto seleccionado del grupo compuesto por óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, carbonatos, nitratos, nitratos básicos, salicilatos y salicilatos básicos del bismuto, así como mezclas de los mismos. De este modo, al menos un compuesto de bismuto de esa clase, preferentemente en agua, en presencia de al menos un agente complejante (A5), reacciona parcialmente con la obtención del componente (A3).

30 Preferentemente, la composición de revestimiento (A) contiene al menos 50 ppm, de modo especialmente preferente al menos 75 ppm, de modo completamente preferente al menos 100 ppm o al menos 200 ppm, en particular al menos 250 ppm de bismuto, respectivamente referido al peso total de la composición de revestimiento (A), en una forma que se encuentra presente de forma disuelta en la composición de revestimiento (A), como componente (A3).

35 Puesto que la composición de revestimiento (A) contiene al menos 100 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), en una forma que se presenta de forma no disuelta (A4) en la composición de revestimiento (A) - para el experto es evidente que la composición de revestimiento (A), debido a esto, contiene una cantidad total de al menos 150 ppm, o bien 175 ppm, o bien 200 ppm, o bien 300 ppm, o bien 350 ppm de bismuto, respectivamente referido al peso total de la composición de revestimiento (A). La cantidad de bismuto que se encuentra presente disuelto como componente (A3) se calcula respectivamente como metal de bismuto

40 La parte del componente (A3) en la composición de revestimiento (A) puede determinarse mediante el siguiente método de determinación.

Componente (A4)

45 La composición de revestimiento (A) según la invención contiene una cantidad total de al menos 130 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), donde del mismo

(A3) al menos 30 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentran presentes en una forma disuelta en la composición de revestimiento (A), y

(A4) al menos 100 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentran presentes en una forma no disuelta en la composición de revestimiento (A).

Al menos 100 ppm de bismuto que, en la composición de revestimiento (A) se encuentran presentes de forma no disuelta, como componente (A4), preferentemente se encuentran presentes en forma de un compuesto de bismuto no disuelto en la composición de revestimiento (A), en particular en forma de al menos una sal de bismuto, hidróxido y/u óxido, no disueltos.

- 5 Preferentemente, la parte del componente (A4) dentro de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A), es decir, referido a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A), en moles, asciende al menos a 10 % en mol, de modo especialmente preferente al menos a 20 % en mol o al menos a 30 % en mol, de modo completamente preferente al menos a 40 % en mol o al menos a 50 % en mol, o al menos a 60 % en mol, o al menos a 70 % en mol. De este modo, la parte del componente (A4) dentro de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A) asciende preferentemente, de manera respectiva, como máximo a 98 % en mol, de modo especialmente preferente como máximo a 97 % en mol o como máximo a 96 % en mol, de modo completamente preferente como máximo a 95 % en mol.

La parte del componente (A4) en % en mol dentro de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A) es más grande que la parte del componente (A3) en % en mol.

- 15 La expresión "que se encuentra presente de forma no disuelta", con relación al componente (A4) de la composición de revestimiento (A) según la invención, de manera preferente, se entiende de manera que el componente (A4), a una temperatura de la composición de revestimiento (A) en un rango de 18 a 40° C, se encuentra presente de forma no disuelta en la composición de revestimiento (A). De manera preferente el componente (A4) no es soluble en agua.
- 20 Preferentemente, el componente (A4) puede obtenerse de al menos un compuesto de bismuto seleccionado del grupo compuesto por óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, carbonatos, nitratos básicos (subnitratos), salicilatos y salicilatos básicos (subsalicilatos) del bismuto, así como mezclas de los mismos; de forma especialmente preferente puede obtenerse a partir de subnitrato de bismuto.

- 25 Preferentemente, la composición de revestimiento (A) contiene al menos 150 ppm, de modo especialmente preferente al menos 200 ppm, de modo completamente preferente al menos 250 ppm o al menos 300 ppm, en particular al menos 500 ppm de bismuto, respectivamente referido al peso total de la composición de revestimiento (A), en una forma que se encuentra presente de forma no disuelta en la composición de revestimiento (A), como componente (A4). Puesto que la composición de revestimiento (A) contiene al menos 30 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), en una forma que se presenta de forma disuelta (A3) en la composición de revestimiento (A) - para el experto es evidente que la composición de revestimiento (A), debido a esto, contiene una cantidad total de al menos 180 ppm, o bien de al menos 230 ppm, o bien de al menos 280 ppm, o bien de al menos 330 ppm, o bien de al menos 530 ppm de bismuto, respectivamente referido al peso total de la composición de revestimiento (A). La cantidad de bismuto que se encuentra presente no disuelto como componente (A4) se calcula respectivamente como metal de bismuto

- 35 La parte del componente (A4) en la composición de revestimiento (A) puede determinarse mediante el siguiente método de determinación.

Preferentemente, la composición de revestimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 300 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), donde del mismo

- 40 (A3) al menos 100 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma disuelta en la composición de revestimiento (A), y

(A4) al menos 200 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentran presentes en una forma no disuelta en la composición de revestimiento (A).

De manera especialmente preferente, la composición de revestimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 400 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), donde del mismo

- 45 (A3) al menos 150 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma disuelta en la composición de revestimiento (A), y

(A4) al menos 250 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentran presentes en una forma no disuelta en la composición de revestimiento (A).

- 50 De manera completamente preferente, la composición de revestimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 500 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), donde del mismo

(A3) al menos 200 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma disuelta en la composición de revestimiento (A), y

(A4) al menos 300 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentran presentes en una forma no disuelta en la composición de revestimiento (A).

5 Componente (A5)

La composición de revestimiento (A) según la invención contiene al menos un agente complejante al menos bidentado, adecuado para la complejación de bismuto, como componente (A5), donde al menos un agente complejante (A5) se encuentra presente en la composición acuosa de revestimiento (A) en una parte de al menos 5 % en mol, referido a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A).

10 De este modo, el componente (A5) es adecuado tanto para la complejación de (A3), como también de (A4). Preferentemente, mediante la presencia del componente (A5) en la composición de revestimiento (A), el componente (A4) se transforma parcialmente en el componente (A3). Preferentemente, por lo tanto, al menos un agente complejante (A5) es adecuado para formar sales y/o complejos con el componente (A3) contenido en la composición acuosa de revestimiento (A).

15 Como componente (A5) son adecuados en particular aquellos agentes complejantes que, en agua, pueden transformar el componente (A4) en una forma soluble en agua (A3), preferentemente a temperaturas en el rango de 10 a 90 °C o en el rango de 20 a 80 °C, de modo especialmente preferente en el rango de 30 a 75 °C.

Mediante el siguiente método, el experto puede verificar si un componente o compuesto químico determinado es adecuado como agente complejante (A5) al menos bidentado, utilizado según la invención. La cantidad total de los componentes (A3) y (A4) contenidos en una composición de revestimiento que, sin embargo, no contiene ningún agente complejante, se determina mediante el siguiente método. A esa composición se agrega una cantidad tal del compuesto químico, cuya aptitud para la complejación debe analizarse, de manera que la relación molar de ese compuesto con respecto al componente (A4) en la composición asciende precisamente a uno. La mezcla resultante se agita a una temperatura de 18 a 23°C durante 24 horas, y después la cantidad de componente (A3) contenido en la composición se determina mediante el método descrito a continuación. Si el contenido de componente (A3) que se determina a partir del ultrafiltrado ha aumentado al menos en 50%, preferentemente al menos en 100%, referido al contenido de (A3) determinado antes de la adición del componente o compuesto, entonces el componente o compuesto es adecuado como agente complejante (A5) en el sentido de la presente invención.

Preferentemente, al menos un agente complejante (A5) se encuentra presente en la composición de revestimiento (A) en una parte de al menos 7,5 % en mol o al menos 10 % en mol, de modo especialmente preferente en una parte de al menos 15 % en mol o al menos 20 % en mol, de modo completamente preferente en una parte de al menos 30 % en mol o de al menos 40 % en mol, en particular en una parte de al menos 50 % en mol, respectivamente referido a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A). La respectiva cantidad del agente complejante (A5) utilizado según la invención depende por ejemplo de la denticidad de (A5) y/o de la intensidad de la complejación de (A5). Al menos un agente complejante (A5), sin embargo, se encuentra presente en la composición acuosa de revestimiento (A) en una parte tal, que está garantizado que al menos 100 ppm, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentran presentes en una forma no disuelta en la composición de revestimiento (A).

De manera preferente, el agente complejante (A5) no es un componente de ligante (A1) y en particular tampoco se utiliza para producir el ligante (A1).

El agente complejante (A5) es al menos bidentado. El término "denticidad" es conocido para un experto. Dicho término se entiende como la cantidad de posibles enlaces que pueden ser conformados por una molécula del agente complejante (A5) hacia el átomo que debe complejarse, como hacia el átomo de bismuto y/o ion de bismuto que debe complejarse. Preferentemente (A5) es bidentado, tridentado o tetradentado, en particular bidentado.

El agente complejante (A5) puede estar presente como anión, por ejemplo como anión de un ácido orgánico mono- o policarboxílico.

Preferentemente, el agente complejante (A5) presenta al menos dos átomos donadores, es decir, al menos dos átomos con al menos un par de electrones libres en la capa de valencia. Los átomos donadores considerados como preferentes están seleccionados del grupo compuesto por átomos de N, S y O, así como por mezclas de los mismos. Se consideran especialmente preferentes los agentes complejantes (A5) que presentan al menos un átomo donador de oxígeno y al menos un átomo donador de nitrógeno, o al menos dos átomos donadores de oxígeno. Se consideran completamente preferentes los agentes complejantes (A5) que presentan al menos dos átomos donadores de oxígeno.

Si en el agente complejante (A5) se encuentran presentes átomos donadores de O y/o de S, entonces preferentemente cada uno de esos al menos dos átomos donadores se encuentra unido a otro átomo portador, como un átomo de carbono, aun cuando en sí mismo no representa un átomo donador. Si al menos dos átomos donadores de N se encuentran presentes en el agente complejante (A5), entonces cada uno de esos al menos dos átomos donadores de N puede unirse al mismo átomo portador que en sí mismo no representa un átomo donador, como por ejemplo en el caso de guanidina o urea.

Si en el agente complejante (A5) se encuentran presentes átomos donadores de O y/o de S, como por ejemplo al menos dos átomos donadores de O, y cada uno de esos al menos dos átomos donadores se encuentra unido a otro átomo portador, como a un átomo de carbono que en sí mismo no representa un átomo donador, entonces esos al menos dos átomos portadores pueden unirse directamente uno junto a otro, es decir, que pueden ser contiguos, tal como es el caso por ejemplo en el ácido oxálico, ácido láctico, Bicin (N,N'-bis((2-hidroxi)etil) glicina), EDTA o α -aminoácidos. Dos átomos donadores, los dos átomos portadores unidos uno junto a otro y el átomo y/o ion que debe complejarse pueden conformar entonces un anillo de cinco miembros. Los dos átomos portadores, de manera alternativa, también pueden estar unidos en un puente mediante otro único átomo, como es por ejemplo el caso en el acetilacetato o en cuanto a los átomos de fósforo, como átomos portadores en el caso del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico. Dos átomos donadores, los dos átomos portadores, el átomo que une en un puente esos átomos portadores y el átomo y/o ion que debe complejarse, pueden conformar entonces un anillo de seis miembros. Al menos dos átomos portadores pueden además estar unidos uno con otro mediante otros dos átomos, por ejemplo como en el caso del ácido maleico. Si entre los dos átomos que unen uno con otro los átomos portadores se encuentra presente un enlace doble, entonces los dos átomos portadores deben encontrarse en posición - cis uno con respecto a otro, para posibilitar la formación de un anillo de siete miembros con el átomo y/o ion que debe complejarse. Si dos átomos portadores forman parte de un sistema aromático o esos átomos portadores están unidos uno con otro mediante hasta otros dos átomos portadores, entonces se consideran preferentes posiciones en el sistema aromático en la posición 1,2 y 1,3, como por ejemplo en el caso del ácido gálico, de la sal disódica monohidrato del ácido salicílico o del ácido ftálico. Además, los átomos donadores en sí mismos también pueden formar parte de un sistema de anillo alifático o aromático, como por ejemplo en el caso de la 8-hidroxiquinolina.

Se consideran completamente preferentes los agentes complejantes (A5) que presentan al menos dos átomos donadores de oxígeno. En ese caso, al menos uno de los átomos donadores de oxígeno puede presentar una carga negativa, como por ejemplo en el caso del acetilacetato, o puede formar parte de un grupo ácido, como por ejemplo de un grupo del ácido carboxílico, un grupo del ácido fosfónico o un grupo del ácido sulfónico. Eventualmente, también o de forma alternativa, el átomo de oxígeno del grupo ácido puede portar una carga negativa, como en el caso de la desprotonación y la formación de un grupo carboxilato, fosfonato o grupo sulfonato.

Si al menos un átomo donador es un átomo de N, entonces otro átomo donador preferentemente es un átomo de O que porta una carga negativa, o que forma parte de un grupo ácido (ácido carboxílico, ácido fosfónico, ácido sulfónico).

Si (A5) sólo presenta átomos de N como átomos donadores, entonces también ese componente puede estar presente como anión, como por ejemplo en el caso de aniones de 1,2- o 1,3- dioxima. En este caso, átomos portadores preferentes son los átomos de C. Los átomos de N como donadores preferentemente se encuentran presentes en forma de grupos amino primarios, secundarios o terciarios, o como grupos oxima.

Si (A5) sólo presenta átomos de S y/o átomos de O como átomos donadores, entonces en este caso se consideran átomos portadores preferentes los átomos de C, átomos de S y átomos de P, en particular los átomos de C. Los átomos de O como átomos donadores, de manera preferente, se encuentran al menos proporcionalmente de forma aniónica (por ejemplo acetilacetato) o en forma de grupos carboxilato, grupos fosfonato o grupos sulfonato. Los átomos de S como átomos donadores, preferentemente, se encuentran presentes en forma de tioles, como por ejemplo en la cisteína.

Preferentemente, el agente complejante (A5) está seleccionado del grupo compuesto por ácidos monocarboxílicos orgánicos libres de nitrógeno, preferentemente al menos hidroxilo - sustituidos de forma simple, ácidos policarboxílicos orgánicos libres de nitrógeno eventualmente al menos hidroxilo-sustituidos de forma simple, ácidos aminopolicarboxílicos al menos hidroxilo-sustituidos de forma simple, ácidos aminomonocarboxílicos eventualmente al menos hidroxilo-sustituidos de forma simple, y ácidos sulfónicos, así como respectivamente sus aniones, y además, de manera preferente, monoaminas eventualmente al menos hidroxilo-sustituidas de forma simple, y poliaminas eventualmente al menos hidroxilo-sustituidas de forma simple, y compuestos químicos que contienen al menos dos átomos donadores de O y que no se incluyen dentro de los compuestos mencionados en esa enumeración, como por ejemplo 8-hidroxiquinolina y acetilacetona.

Como agente complejante (A5) es adecuado por ejemplo al menos un ácido orgánico mono - o policarboxílico que preferentemente no presenta átomos de nitrógeno, y/o sus aniones.

El término "ácido policarboxílico", en el sentido de la presente invención, se entiende preferentemente como un ácido carboxílico que presenta dos o varios grupos carboxilo, por ejemplo 2, 3, 4, 5 ó 6 grupos carboxilo. De manera especialmente preferente, el ácido policarboxílico presenta 2 ó 3 grupos carboxilo. Los ácidos policarboxílicos con dos grupos carboxilo se tratan de ácidos dicarboxílicos y los ácidos policarboxílicos con tres grupos carboxilo se tratan de ácidos tricarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos utilizados según la invención pueden ser aromáticos, semi-aromáticos, cicloalifáticos, semi-cicloalifáticos o alifáticos, preferentemente pueden ser alifáticos. Preferentemente, los ácidos policarboxílicos utilizados según la invención presentan de 2 a 64 átomos de carbono, de modo especialmente preferente de 2 a 36, en particular de 3 a 18, o de 3 a 8 átomos de carbono. Son ejemplos de ácidos policarboxílicos el ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido mícico y ácido málico.

En el sentido de la presente invención, el término "ácido monocarboxílico" se entiende preferentemente como un ácido monocarboxílico preferentemente alifático que precisamente presenta un grupo $-C(=O)-OH$. Preferentemente, los ácidos monocarboxílicos utilizados según la invención presentan de 1 a 64 átomos de carbono, de modo especialmente preferente de 1 a 36, en particular de 2 a 18, o de 3 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, el ácido monocarboxílico presenta al menos un grupo hidroxilo.

Si como agente complejante (A5) se utiliza al menos un ácido orgánico mono- o policarboxílico que preferentemente no presenta átomos de nitrógeno, y/o sus aniones, entonces al menos un ácido orgánico mono- o policarboxílico y/o sus aniones, de manera preferente, presentan al menos un grupo carboxilo o un grupo carboxilato que, en un radical orgánico, está unido a 1-8 átomos de carbono, donde el radical orgánico eventualmente puede estar sustituido con al menos uno, preferentemente con al menos uno o al menos dos sustituyentes seleccionados del grupo compuesto por grupos hidroxilo, grupos de ésteres o grupos de éteres.

Preferentemente, el ácido orgánico mono- o policarboxílico está seleccionado del grupo compuesto por ácidos mono- y policarboxílicos y/o sus aniones que, en la posición α , β o γ , con respecto a por lo menos un grupo carboxilo o un grupo carboxilato, presentan uno o dos grupos hidroxilo alcohólicos o grupos de ésteres o grupos de éteres. Son ejemplos de ácidos de esa clase: ácido glicólico (ácido hidroxiacético), ácido láctico, ácido γ -hidroxipropiónico, ácido α -metilolpropiónico, ácido α,α' -dimetilol-propiónico, ácido tartárico, ácido hidroxifenilacético, ácido málico, ácido cítrico y azúcares ácidos, como por ejemplo ácido glucónico y ácido mícico. Los ácidos carboxílicos cíclicos o aromáticos son igualmente adecuados cuando los grupos hidroxilo, éster o éter están dispuestos de manera tal con respecto al grupo carboxilo, que es posible una formación de complejos. Ejemplos de ello son el ácido salicílico, ácido gálico, ácido hidroxibenzoico y ácido 2,4-hidroxibenzoico. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados con un grupo éter o grupo éster son el ácido metoxiacético, éster metílico de ácido metoxiacético, éster isopropílico de ácido metoxiacético, ácido dimetoxiacético, ácido etoxiacético, ácido propoxiacético, ácido butoxiacético, ácido 2-etoxi-2-metilpropanoico, ácido 3-etoxipropanoico, ácido butoxipropanoico y sus ésteres, ácido butoxibutírico y ácido α - o β -metoxipropiónico. Los ácidos carboxílicos ópticamente activos como el ácido láctico pueden utilizarse en la forma de L, en la forma de D o como racemato. Preferentemente se utiliza ácido láctico (en forma ópticamente activa, preferentemente como forma de L, o como racemato) y/o ácido dimetilolpropiónico.

No obstante, también pueden utilizarse ácidos mono- o policarboxílicos orgánicos y/o sus aniones como agentes complejantes (A5), los cuales presentan átomos de nitrógeno, en particular ácidos aminomonocarboxílicos y/o ácidos aminopolicarboxílicos y/o sus aniones.

El término "ácido aminopolicarboxílico", en el sentido de la presente invención, se entiende preferentemente como un ácido carboxílico que presenta dos o más grupos carboxilo, por ejemplo 2, 3, 4, 5 ó 6 grupos carboxilo, y además al menos un grupo amino, por ejemplo al menos un grupo amino primario y/o secundario y/o terciario, en particular al menos uno o al menos dos grupos amino terciarios. Preferentemente, los ácidos aminopolicarboxílicos utilizados según la invención presentan de 2 a 64 átomos de carbono, de modo especialmente preferente de 2 a 36, en particular de 3 a 18, o de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos aminopolicarboxílicos son el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido asparagínico, ácido metilglicindiacético (MGDA), ácido β -alanindiacético (β -ADA), imido succinato (IDS), ácido hidroxietileniminodiacético (HEIDA) y ácido N-(2-hidroxietil)-etilendiamin-N,N,N'-triacético (HEDTA).

En el sentido de la presente invención, el término "ácido aminomonocarboxílico" se entiende preferentemente como un ácido carboxílico que presenta exactamente un grupo carboxilo, y además al menos un grupo amino, por ejemplo al menos un grupo amino primario y/o secundario y/o terciario, en particular al menos uno o al menos dos grupos amino terciarios. Preferentemente, los ácidos aminomonocarboxílicos utilizados según la invención presentan de 2 a 64 átomos de carbono, de modo especialmente preferente de 2 a 36, en particular de 3 a 18, o de 3 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, el ácido aminomonocarboxílico presenta al menos un grupo hidroxilo. Un ejemplo de un ácido aminomonocarboxílico es Bicin (N,N'-bis((2-hidroxietil)glicina). Otros ejemplos son glicina, alanina, lisina, cisteína, serina, treonina, asparagina, β -alanina, ácido 6-aminocaprónico, leucina y dihidroxietilglicina (DHEG), así como ácido pantoténico.

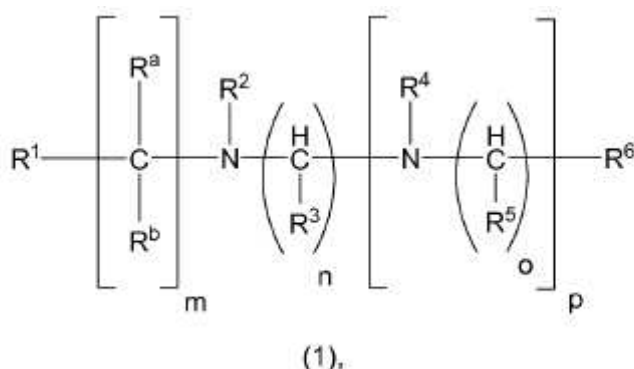
Como agente complejante (A5) es adecuada por ejemplo además al menos una poliamina o monoamina.

En el sentido de la presente invención, el término "poliamina" se entiende preferentemente como un compuesto que presenta al menos dos grupos amino, como grupos amino primarios, secundarios o terciarios. Los grupos amino también pueden estar presentes como grupos oxima. En conjunto, sin embargo, una poliamina puede presentar incluso hasta 10 grupos amino, es decir, adicionalmente con respecto a por lo menos dos grupos amino, además incluso hasta otros 8, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, preferentemente incluso hasta otros 5 grupos amino, los cuales preferentemente se tratan de grupos amino primarios, secundarios o terciarios. Preferentemente, la poliamina es una diamina o triamina, de modo especialmente preferente es una diamina. Preferentemente, las poliaminas utilizadas según la invención presentan de 2 a 64 átomos de carbono, de modo especialmente preferente de 2 a 36, en particular de 3 a 18, o de 3 a 8 átomos de carbono. Al menos uno de los átomos de carbono, de manera preferente, está sustituido con un grupo hidroxilo. Por lo tanto, las hidroxialquilpoliaminas se consideran como especialmente preferentes. Son ejemplos de poliaminas la N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxietilendiamina (THEED), N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxipropilendiamina (Quadrol), guanidina, dietilentriamina y difenilcarbazida, así como diacetil dioxima.

En el sentido de la presente invención, el término "monoamina", de manera preferente, se entiende como una monoamina preferentemente alifática que precisamente presenta un grupo amino, como por ejemplo precisamente un grupo amino primario, secundario o en particular terciario. Preferentemente, las monoaminas utilizadas según la invención presentan de 1 a 64 átomos de carbono, de modo especialmente preferente de 1 a 36, en particular de 2 a 18, o de 3 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, la monoamina presenta al menos un grupo hidroxilo. Un ejemplo de una monoamina es la triisopropanolamina.

Como agente complejante (A5) es adecuado por ejemplo además al menos un ácido sulfónico. Ejemplos de ácidos sulfónicos adecuados son taurina, ácido 1,1,1-trifluorometanosulfónico, sal disódica monohidrato y ácido amidosulfónico.

En una forma de ejecución preferente, como componente (A5), al menos un agente complejante al menos bidentado, adecuado para la complejación de bismuto, se utiliza un compuesto de la fórmula general (1) o un anión de ese compuesto



en el cual

R¹ representa un radical alifático C₁₋₆ sustituido con al menos un grupo OH,

m representa 0 ó 1;

R^a y R^b, respectivamente de forma independiente uno de otro, están seleccionados del grupo compuesto por H y radicales alifáticos C₁₋₆, los cuales eventualmente están sustituidos con al menos un grupo OH,

R², R³, R⁴ y R⁵, respectivamente de forma independiente uno de otro, representan H o un radical alifático C₁₋₆ eventualmente sustituidos con al menos un grupo OH,

n representa 1 ó 2;

o representa 1 ó 2;

p representa 0, 1, 2 ó 3, y

R⁶ representa C(=O)OH, S(=O)₂OH, P(=O)(OH)₂, NR⁷R⁸ o representa un radical alifático C₁₋₆ que está sustituido con al menos un grupo OH,

donde R⁷ y R⁸, respectivamente de forma independiente uno de otro, están seleccionados del grupo compuesto por H y radicales alifáticos C₁₋₆ que eventualmente están sustituidos con al menos un grupo OH, con la condición de que al menos uno de los radicales R⁷ y R⁸ represente un radical alifático C₁₋₆ que está sustituido con al menos un grupo OH.

La expresión "radical alifático C₁₋₆", en el sentido de esta invención, comprende preferentemente radicales de hidrocarburo acíclicos, saturados o insaturados, preferentemente saturados, alifáticos, es decir, radicales alifáticos C₁₋₆ que, respectivamente de forma ramificada o no ramificada, pueden ser no sustituidos o eventualmente pueden ser sustituidos al menos de forma simple, por ejemplo de forma doble o triple, preferentemente sin embargo de forma simple, con al menos uno, eventualmente también con dos o tres grupo(s) OH, con 1 a 6, es decir, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, es decir alcanilos C₁₋₆, alqueniilos C₂₋₆ y alquiniilos C₂₋₆. De este modo, los alqueniilos presentan al menos un enlace doble C-C y los alquiniilos al menos un enlace triple C-C. De modo especialmente preferente un radical alifático C₁₋₆ es un alcanilo C₁₋₆. De manera preferente, un radical alifático C₁₋₆ se selecciona del grupo que comprende metilo, etilo, n-propilo, 2-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo y n-hexilo. De manera especialmente preferente, un radical alifático C₁₋₆ se selecciona del grupo que comprende etilo, n-propilo, 2-propilo, n-butilo, iso-butilo y sec.-butilo, en particular etilo, n-propilo y 2-propilo. Un radical alifático C₁₋₄, en el sentido de la presente invención, corresponde a un radical alifático C₁₋₆ y a las formas de ejecución preferentes antes mencionadas para el mismo, con la diferencia de que un radical alifático C₁₋₄ de esa clase presenta sólo de 1 a 4, es decir 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono.

De manera especialmente preferente, el componente (A5) está seleccionado del grupo compuesto por ácido etilendiaminotetraacético, ácido láctico, N,N,N',N'-tetrakis-2- hidroxipropiletilendiamina, N,N'-bis((2-hidroxietil)-glicina y N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxietiletilendiamina.

Si como agente complejante (A5) se utiliza ácido etilendiaminotetraacético y/o sus aniones, entonces el mismo se encuentra presente en la composición acuosa de revestimiento (A) preferentemente en una parte en un rango de < 100 % en mol, de modo especialmente preferente en un rango de 20 a 60 % en mol, respectivamente referido a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A). Si como agente complejante (A5) se utiliza N,N'-bis((2-hidroxietil)-glicina, entonces la misma se encuentra presente en la composición acuosa de revestimiento (A) preferentemente en una parte en un rango de < 900 % en mol, de modo especialmente preferente en un rango de 100 a 700 % en mol, respectivamente referido a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A). Si como agente complejante (A5) se utiliza N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxietiletilendiamina, entonces la misma se encuentra presente en la composición acuosa de revestimiento (A) preferentemente en una parte en un rango de 100 a 600 % en mol, respectivamente referido a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A). Si como agente complejante (A5) se utiliza N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxipropiletilendiamina, entonces la misma se encuentra presente en la composición acuosa de revestimiento (A) preferentemente en una parte en un rango de 50 a 300 % en mol, respectivamente referido a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A).

La parte molar de eventualmente al menos un ácido aminopolicarboxílico contenido en la composición acuosa de revestimiento (A), en particular de ácido aminopolicarboxílico utilizado como componente (A5), preferentemente es más reducida, al menos en el factor 15 ó 20, de modo especialmente preferente al menos en el factor 30 o 40 o 50 o 60 o 70 u 80 o 90 o 100 o 1000, que la cantidad total del bismuto contenido en la composición acuosa de revestimiento (A), en moles, preferentemente referido al peso total de la composición acuosa (A). La presencia de ácidos de esa clase eventualmente puede conducir a problemas con respecto a la estabilidad del baño de inmersión y al tratamiento de aguas residuales mediante un enriquecimiento de esos compuestos en el baño de inmersión.

Otros componentes opcionales de la composición de revestimiento (A)

La composición acuosa de revestimiento (A) utilizada según la invención, dependiendo de la aplicación deseada, puede contener al menos un pigmento (A6).

De manera preferente, un pigmento (A6) de esa clase, contenido en la composición acuosa de revestimiento (A), está seleccionado del grupo compuesto por pigmentos orgánicos e inorgánicos, de efecto de color y de carga.

Al menos un pigmento (A6) puede encontrarse presente como elemento constituyente de la solución o dispersión acuosa utilizada para producir la composición de revestimiento (A), que contiene los componentes (A1) y eventualmente (A2).

De manera alternativa, al menos un pigmento (A6) también puede incorporarse en la composición de revestimiento (A) en forma de otra dispersión o solución acuosa distinta de la utilizada. Dentro de esa forma de ejecución, la

dispersión o solución acuosa que contiene el pigmento correspondiente puede contener además al menos un ligante. Preferentemente, una dispersión o solución de esa clase contiene además el componente (A4).

Ejemplos de pigmentos (A6) inorgánicos adecuados que proporcionan color son pigmentos blancos, como óxido de cinc, sulfuro de cinc, dióxido de titanio, óxido de antimonio o litopón; pigmentos negros como negro de carbón, negro de hierro-manganeso o negro de espinela; pigmentos de color como verde de cobalto o verde ultramar, azul de cobalto, azul ultramar o azul de manganeso, violeta ultramar o violeta de cobalto y de manganeso, rojo de óxido de hierro, rojo de molibdeno o rojo ultramar; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel-titanio, o vanadato de bismuto. Ejemplos de pigmentos orgánicos adecuados que proporcionan color son pigmentos-monoazo, pigmentos-bisazo, pigmentos de antraquinona, pigmentos de benzimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrololpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina. Ejemplos de pigmentos de carga adecuados o agentes de carga son tiza, sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos como talco o caolín, ácidos silícicos, óxidos como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio, o agentes de carga orgánicos como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o polvos de polímeros, de manera complementaria se remite a la enciclopedia Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, de la editorial Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 250 y siguientes, «Füllstoffe».

El contenido de pigmento en las composiciones de revestimiento acuosas (A) puede variar en función del uso previsto y de la naturaleza de los pigmentos (A6). Preferentemente, el contenido, respectivamente referido al peso total de la composición acuosa de revestimiento (A) se ubica en el rango de 0,1 a 30 % en peso o en el rango de 0,5 a 20 % en peso, de modo especialmente preferente en el rango de 1,0 a 15 % en peso, de modo completamente preferente en el rango de 1,5 a 10 % en peso y en particular en el rango de 2,0 a 5,0 % en peso o en el rango de 2,0 a 4,0 % en peso o en el rango de 2,0 a 3,5 % en peso.

La composición de revestimiento (A), dependiendo de la aplicación deseada, puede contener uno o varios aditivos (A7) utilizados de modo habitual. Preferentemente, esos aditivos (A7) están seleccionados del grupo compuesto por humectantes, emulsificantes, que preferentemente no contienen el componente (A8), dispersantes, compuestos activos en la superficie, como agentes tensioactivos, agentes de control de flujo, promotores de solubilidad, antiespumantes, aditivos de reología, antioxidantes, estabilizantes, preferentemente estabilizantes térmicos, estabilizadores del proceso y/o estabilizadores UV y/o de luz, catalizadores, agentes de carga, ceras, agentes de flexibilización, plastificantes y mezclas de los aditivos antes mencionados. El contenido de aditivos puede variar en alto grado dependiendo del uso previsto. Preferentemente, referido al peso total de la composición acuosa de revestimiento (A), el contenido se ubica en 0,1 a 20,0 % en peso, preferentemente en 0,1 a 15,0 % en peso, de modo especialmente preferente en 0,1 a 10,0 % en peso, de modo completamente preferente en 0,1 a 5,0 % en peso y en particular en 0,1 a 2,5 % en peso.

Al menos un aditivo (A7) puede encontrarse presente como elemento constituyente de la solución o dispersión acuosa utilizada para producir la composición de revestimiento (A), que contiene los componentes (A1) y eventualmente (A2).

De manera alternativa, al menos un aditivo (A7) también puede incorporarse en la composición de revestimiento (A) en forma de otra dispersión o solución acuosa distinta de la utilizada, por ejemplo dentro de una dispersión o solución acuosa, que contiene al menos un pigmento (A6) y eventualmente al menos un ligante, y eventualmente además contiene (A4).

En una forma de ejecución preferente, la composición de revestimiento utilizada según la invención (A) es una mini-emulsión que puede depositarse catódicamente, la cual comprende al menos un emulsionante catiónico (A8). El término "mini-emulsión" es conocido por el experto, por ejemplo por I.M. Grabs et al., Macromol. Symp. 2009, 275-276, páginas 133-141. Una mini-emulsión, conforme a ello, es una emulsión cuyas partículas presentan un tamaño medio de las partículas en el rango de 5 a 500 nm. Los métodos para determinar el tamaño medio de las partículas, de partículas de esa clase, son conocidos por el experto. Preferentemente, una determinación de esa clase, del tamaño medio de las partículas, tiene lugar mediante dispersión de luz dinámica según DIN ISO 13321 (fecha: 1/10/2004). Mini-emulsiones de esa clase se conocen por ejemplo por la solicitud WO 82/00148 A1. Al menos un emulsionante catiónico se trata preferentemente de un emulsionante que presenta un valor HLB de ≥ 8 , el cual preferentemente se determina según el método de Griffin, conocido por el experto. El emulsionante puede presentar grupos funcionales reactivos. Como grupos funcionales reactivos de esa clase se consideran los mismos grupos funcionales reactivos que también puede presentar el ligante (A1). Preferentemente, el emulsionante presenta un grupo de cabeza hidrófilo que preferentemente presenta un átomo de nitrógeno cuaternario, al cual se encuentran unidos cuatro radicales orgánicos, preferentemente alifáticos, como por ejemplo radicales orgánicos con 1-10 átomos de carbono, y un grupo de cola lipófilo. Al menos uno de esos radicales orgánicos, preferentemente, presenta un grupo hidroxilo.

Otros iones de metal opcionales contenidos en (A)

La parte molar de iones de circonio contenidos eventualmente en la composición acuosa de revestimiento (A) preferentemente es más reducida, al menos en el factor 100, preferentemente al menos en el factor 200, de modo completamente preferente al menos en el factor 300 o 400 o 500 o 600 o 700 u 800 o 900 o 1 000, que la cantidad total del bismuto contenido en la composición acuosa de revestimiento (A), en moles, preferentemente referido al peso total de la composición acuosa (A). La composición de revestimiento (A), de manera especialmente preferente, no contiene iones de circonio.

Los compuestos de circonio utilizados habitualmente en las composiciones de revestimiento para mejorar la protección contra la corrosión se emplean con frecuencia en forma de sales o ácidos que contienen iones de circonio, en particular iones $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. La utilización de iones $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ de esa clase, en el caso de la presencia simultánea de iones de bismuto, sin embargo, conduce a la precipitación del fluoruro de bismuto. Por consiguiente, en la composición de revestimiento (A) debe evitarse la utilización de compuestos de circonio.

Preferentemente, además, la parte molar de iones contenidos eventualmente en la composición acuosa de revestimiento (A), seleccionados del grupo compuesto por iones de metales de tierras raras, es más reducida, al menos en el factor 100, de modo completamente preferente al menos en el factor 200 o 300 o 400 o 500 o 600 u 700 o 800 o 900 o 1000, que la cantidad total del bismuto contenido en la composición acuosa de revestimiento (A), en moles, preferentemente referido al peso total de la composición acuosa (A). En particular, la composición de revestimiento (A) no presenta iones de metales de tierras raras. La presencia de iones de esa clase implica un encarecimiento del procedimiento según la invención y dificulta el tratamiento de aguas residuales. Preferentemente, los iones de metales de tierras raras de esa clase están seleccionados del grupo compuesto por iones de Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gb, Td, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

Procedimiento para producir la composición de revestimiento (A)

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para producir la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención, caracterizado porque el procedimiento comprende al menos el paso (0), a saber

(0) la transformación parcial de al menos un compuesto de bismuto no soluble en agua, mediante la reacción parcial de ese compuesto con al menos un agente complejante (A5) al menos bidentado, adecuado para la complejación de bismuto en al menos un compuesto de bismuto (A3) soluble en agua, en agua, eventualmente en presencia de al menos uno de los componentes (A6) a (A8) y eventualmente (A1) y/o (A2), con la obtención de una mezcla que contiene al menos los componentes (A3), (A4) y (A5), así como eventualmente al menos uno de los componentes (A6) a (A8) y/o eventualmente (A1) y/o (A2) de la composición de revestimiento (A).

Preferentemente, el compuesto de bismuto no soluble en agua forma parte de una pasta de pigmento que contiene al menos un pigmento (A6).

Eventualmente, el procedimiento según la invención, después de la realización del paso (0), comprende al menos otro paso, a saber

un mezclado de la mezcla obtenida después de la realización del paso (0) al menos con el componente (A1) y eventualmente con el componente (A2), así como eventualmente con al menos uno de los componentes (A6) a (A8), con la obtención de la composición de revestimiento (A).

Preferentemente, la duración del paso (0) asciende al menos a 2, o al menos a 4, o al menos a 6, o al menos a 8, o al menos a 10, o al menos a 12, o al menos a 14, o al menos a 16, o al menos a 18, o al menos a 20, o al menos a 22, o al menos a 24 horas. Preferentemente, el paso (0) se realiza mediante agitación, a una temperatura en el rango de 18 a 23°C.

Preferentemente, la composición de revestimiento (A) según la invención puede obtenerse sin que se necesite una producción separada de una solución acuosa del componente (A3). Esto ahorra tiempo y costes, así como posibles problemas que se presentan en cuanto a la estabilidad de la composición de revestimiento (A) al agregar una solución acuosa de esa clase al componente (A3), a los componentes residuales de la composición de revestimiento (A), en particular cuando la composición de revestimiento se utiliza en un baño de laca de inmersión para el revestimiento al menos parcial de sustratos eléctricamente conductores.

Todas las formas de ejecución preferentes anteriormente descritas con relación a la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención también son formas de ejecución preferentes de la composición acuosa de revestimiento (A) utilización según la invención, en cuanto a su producción.

Utilización de la composición de revestimiento (A)

Otro objeto de la presente descripción consiste en una utilización de la composición de revestimiento (A) según la invención o de la composición acuosa de revestimiento (A) utilizada en el procedimiento según la invención para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión, para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión.

Todas las formas de ejecución preferentes anteriormente descritas con relación a la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención también son formas de ejecución preferentes de la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención, en cuanto a su utilización para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión.

Procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con la composición de revestimiento (A)

Otro objeto de la presente descripción consiste en un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión, el cual comprende al menos un paso (1),

(1) puesta en contacto del sustrato eléctricamente conductor, conectado como cátodo, con la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención.

Un objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión, el cual comprende al menos un paso (1),

(1) puesta en contacto del sustrato eléctricamente conductor, conectado como cátodo, con la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención,

donde el paso (1) se realiza en al menos dos etapas consecutivas (1a) y (1b), a saber

(1a) a una tensión aplicada en un rango de 1 a 50 V, la cual se aplica por un periodo de al menos 5 segundos, y

(1b) a una tensión aplicada en un rango de 50 a 400 V, bajo la condición de que la tensión aplicada en la etapa (1b) sea mayor en al menos 10 V que la tensión aplicada en la etapa (1a),

es decir, con una composición acuosa de revestimiento (A) que presenta un valor pH en un rango de 4,0 a 6,5, y que comprende los componentes

(A1) al menos un ligante que puede depositarse de forma catódica, y

(A2) eventualmente al menos un reticulante,

y contiene una cantidad total de al menos 130 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), donde del mismo

(A3) al menos 30 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma disuelta en la composición de revestimiento (A), y

(A4) al menos 100 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentran presentes en una forma no disuelta en la composición de revestimiento (A), donde la parte del componente (A4) en % en mol dentro de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A) es más grande que la parte del componente (A3) en % en mol, y además comprende

(A5) al menos un agente complejante al menos bidentado, adecuado para la complejación de bismuto,

donde al menos un agente complejante (A5) en la composición acuosa de revestimiento (A) se encuentra presente en una parte de al menos 5 % en mol, referido a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A).

Todas las formas de ejecución preferentes anteriormente descritas con relación a la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención también son formas de ejecución preferentes de la composición acuosa de

revestimiento (A) en cuanto a su utilización en el paso (1) del procedimiento según la invención para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión.

Paso (1)

- 5 El procedimiento según la invención para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión comprende al menos un paso (1), a saber, una puesta en contacto del sustrato eléctricamente conductor, conectado como cátodo, con la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención.

10 La expresión "puesta en contacto" o "poner en contacto", en el sentido de la presente invención, se entiende preferentemente como la inmersión del sustrato que debe revestirse al menos parcialmente con la composición de revestimiento (A) en la composición acuosa de revestimiento utilizada (A), una pulverización o atomización del sustrato que debe revestirse al menos de forma parcial con la composición de revestimiento (A), o una aplicación por laminación del sustrato que debe revestirse al menos parcialmente con la composición de revestimiento (A), sobre el sustrato. En particular, la expresión "puesta en contacto" o "poner en contacto", en el sentido de la presente invención, se entiende como una inmersión del sustrato que debe revestirse al menos parcialmente con la
15 composición de revestimiento (A), en la composición acuosa de revestimiento (A) utilizada.

Preferentemente, el procedimiento según la invención es un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor utilizado en la fabricación de automóviles y/o para dicha fabricación. El procedimiento puede tener lugar de modo continuo, en forma de un revestimiento por bandas, como el procedimiento de revestimiento de bobinas, o de forma discontinua.

- 20 Mediante el paso (1) del procedimiento según la invención tiene lugar un revestimiento al menos parcial del sustrato con la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención, mediante una deposición cataforética de esa composición de revestimiento sobre la superficie del sustrato.

25 El paso (1) tiene lugar mediante la aplicación de una tensión eléctrica entre el sustrato y al menos un contraelectrodo. El paso (1) del procedimiento según la invención preferentemente se realiza en un baño de inmersión. El contraelectrodo puede encontrarse en el baño de inmersión. De manera alternativa o adicional, el contraelectrodo también puede estar presente de forma separada del baño de inmersión, por ejemplo sobre una membrana de intercambio de aniones, permeable para aniones. De este modo, aniones que se forman durante el lacado por inmersión pueden ser transportados desde la laca, a través de la membrana, hacia el anolito, debido a lo cual el valor pH en el baño de inmersión puede regularse o mantenerse constante. Preferentemente, el
30 contraelectrodo se encuentra presente de forma separada del baño de inmersión.

Preferentemente, en el paso (1) del procedimiento según la invención tiene lugar un revestimiento completo del sustrato con la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención, mediante una deposición cataforética completa sobre toda la superficie del sustrato.

- 35 Preferentemente, en el paso (1) del procedimiento según la invención, un sustrato que debe revestirse al menos de forma parcial se introduce al menos de forma parcial, preferentemente por completo, en un baño de laca, y el paso (1) se realiza en ese baño de laca.

40 En el paso (1) del procedimiento según la invención se logra un revestimiento del sustrato, al menos parcial, mediante una deposición cataforética, al menos parcial, de la composición acuosa de revestimiento (A). La composición acuosa de revestimiento (A) según la invención, como laca de electro-inmersión, se deposita sobre la superficie del sustrato.

- 45 Preferentemente, la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención se pone en contacto con un ánodo eléctricamente conductor y con el sustrato eléctricamente conductor conectado como cátodo. De manera alternativa, la composición acuosa de revestimiento (A) no debe ponerse en contacto directamente con un ánodo eléctricamente conductor, por ejemplo cuando el ánodo se encuentra presente separado del baño de inmersión, por ejemplo mediante una membrana de intercambio de aniones, permeable para aniones.

Durante el pasaje de corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo una película de laca adherente se deposita sobre el cátodo, es decir, sobre el sustrato.

- 50 El paso (1) del procedimiento según la invención preferentemente se realiza a una temperatura del baño de inmersión en un rango de 20 a 45°C, de modo más preferente en un rango de 22 a 42°C, de modo especialmente preferente en un rango de 24 a 41°C, de modo completamente preferente en un rango de 26 a 40°C, de modo particularmente preferente en un rango de 27 a 39°C, como por ejemplo en un rango de 28 a 38°C. En otra forma de ejecución preferente del procedimiento según la invención, el paso (1) se realiza a una temperatura del baño de

inmersión de como máximo 40°C, de modo aún más preferente de como máximo 38°C, de modo especialmente preferente de como máximo 35°C, de modo completamente preferente de como máximo 34°C o de como máximo 33°C o de como máximo 32°C o de como máximo 31°C o de como máximo 30°C o de como máximo 29°C o de como máximo 28°C. En otra forma de ejecución preferente del procedimiento según la invención el paso (1) se realiza a una temperatura del baño de inmersión de $\leq 32^\circ\text{C}$ como por ejemplo de $\leq 31^\circ\text{C}$ o de $\leq 30^\circ\text{C}$ o de $\leq 29^\circ\text{C}$ o de $\leq 28^\circ\text{C}$ o de $\leq 27^\circ\text{C}$ o de $\leq 26^\circ\text{C}$ o de $\leq 25^\circ\text{C}$ o de $\leq 24^\circ\text{C}$ o de $\leq 23^\circ\text{C}$.

Preferentemente, la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención, en el paso (1) del procedimiento según la invención se aplica de manera que la capa de electro-laca resultante presenta un grosor de la capa seca en el rango de 5 a 40 μm , de modo especialmente preferente de 10 a 30 μm , de modo particularmente preferente de 20 a 25 μm .

Etapas (1a) y (1b) dentro del paso (1)

El paso (1) del procedimiento según la invención se realiza en al menos dos etapas consecutivas (1a) y (1b), a saber

(1a) a una tensión aplicada en un rango de 1 a 50 V, la cual se aplica por un periodo de preferentemente al menos 5 segundos, y

(1b) a una tensión aplicada en un rango de 50 a 400 V, bajo la condición de que la tensión aplicada en la etapa (1b) sea mayor en al menos 10 V que la tensión aplicada en la etapa (1a).

Las etapas (1a) y (1b) dentro del paso (1) del procedimiento según la invención preferentemente se realizan dentro de un baño de laca de inmersión utilizado, que contiene la composición de revestimiento (A).

Etapas (1a)

Durante la realización de la etapa (1a), una capa correspondiente enriquecida con bismuto se forma como una capa de deposición previa, sobre el sustrato eléctricamente conductor, la cual por ejemplo puede detectarse y cuantificarse mediante análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos X. Preferentemente, el bismuto se encuentra presente en forma de bismuto(0) metálico, pero de manera alternativa o adicional también puede estar presente de forma trivalente y/o en otros niveles de oxidación. Esa capa de deposición previa se encuentra en gran medida libre de componentes (A1) contenidos en la composición de revestimiento, y eventualmente de (A2) y/o (A5) y/o (A6). La capa enriquecida con bismuto, así formada, preferentemente ejerce un efecto de protección contra la corrosión, el cual es tanto más marcado cuando más grande es la aplicación de la capa de bismuto (en mg de bismuto por m^2 de superficie). Se consideran preferentes las aplicaciones de la capa de al menos 10 o de al menos 20 o de al menos 30, de modo especialmente preferente de al menos 40 o de al menos 50 y en particular de al menos 100 o de al menos 180 mg de bismuto (calculado como metal) por m^2 de superficie.

Preferentemente, la etapa (1a) se realiza a una tensión aplicada en un rango de 1 a 45 V, o en un rango de 1 a 40 V, o en un rango de 1 a 35 V, o en un rango de 1 a 30 V, o en un rango de 1 a 25 V, o en un rango de 1 a 20 V, o en un rango de 1 a 15 V, o en un rango de 1 a 10 V, o en un rango de 1 a 5 V. En otra forma de ejecución preferente, la etapa (1a) se realiza a una tensión aplicada en un rango de 2 a 45 V, o en un rango de 2 a 40 V, o en un rango de 2 a 35 V, o en un rango de 2 a 30 V, o en un rango de 2 a 25 V, o en un rango de 2 a 20 V, o en un rango de 2 a 15 V, o en un rango de 2 a 10 V, o en un rango de 2 a 6 V.

La tensión aplicada en la etapa (1a) se aplica durante un periodo de al menos 5 segundos, preferentemente de al menos 10, o de al menos 15, o de al menos 20, o de al menos 25, o de al menos 30, o de al menos 40, o de al menos 50 segundos, de modo especialmente preferente de al menos 60, o de al menos 70, o de al menos 80, o de al menos 90, o de al menos 100 segundos, de modo completamente preferente de al menos 110 o de al menos 120 segundos. Preferentemente, el periodo asciende como máximo a 300 segundos, de modo especialmente preferente como máximo a 250 segundos, y en particular como máximo a 150 segundos. El periodo denomina respectivamente el intervalo de tiempo durante el cual se mantiene la tensión correspondiente, durante la realización de la etapa (1a).

En una forma de ejecución preferente, la tensión aplicada en la etapa (1a) se aplica durante un periodo en un rango de al menos 5 a 500 segundos o de 5 a 500 segundos, o de 10 a 500 segundos, o de 10 a 300 segundos, o de al menos 20 a 400 segundos, o de al menos 30 a 300 segundos o de al menos 40 a 250 segundos, o de al menos 50 a 200 segundos, de modo especialmente preferente en un rango de al menos 60 a 150 segundos o de al menos 70 a 140 segundos, o de al menos 80 a 130 segundos.

La regulación de una tensión en un rango de 1 a 50 V, la cual se aplica durante la realización de la etapa (1a) durante un periodo de al menos 10 segundos, puede tener lugar de forma galvanostática (corriente regulada de forma constante). De manera alternativa, esa regulación, sin embargo, puede tener lugar también de forma potencióstática (tensión regulada de forma constante), realizando la etapa (1a) con una corriente de deposición a en

un rango de la corriente de deposición que corresponde a una tensión correspondiente en un rango de 1 a 50 V. Preferentemente, una corriente de deposición de esa clase se ubica en un rango de 20 a 400 mA, de modo especialmente preferente en un rango de 30 a 300 mA, o en un rango de 40 a 250 mA, o en un rango de 50 a 220 mA, en particular en un rango de 55 a 200 mA. De manera preferente, las corrientes de deposición de esa clase se utilizan dentro de la etapa (1a) cuando se emplean sustratos que presentan una superficie en el rango de 300 a 500 cm², en particular de 350 a 450 cm², o de 395 a 405 cm².

De manera preferente, la densidad de la corriente de deposición en la etapa (1a) asciende al menos a 1 A/m², de modo especialmente preferente al menos a 2 A/m² y en particular al menos a 3 A/m², de manera preferente, sin embargo, respectivamente no a más de 20 A/m², de modo especialmente preferente respectivamente no a más de 10 A/m².

Preferentemente, la densidad de la corriente de deposición o la corriente de la deposición en la etapa (1a) se aplica durante un periodo de al menos 5 o de al menos 10 segundos, preferentemente de al menos 15, o de al menos 20, o de al menos 25, o de al menos 30, o de al menos 40, o de al menos 50 segundos, de modo especialmente preferente de al menos 60, o de al menos 70, o de al menos 80, o de al menos 90, o de al menos 100 segundos, de modo completamente preferente de al menos 110 o de al menos 120 segundos. Preferentemente, el periodo asciende como máximo a 300 segundos, de modo especialmente preferente como máximo a 250 segundos, y en particular como máximo a 150 segundos. En otra forma de ejecución preferente, la densidad de la corriente de deposición aplicada en la etapa (1a) o la corriente de la deposición, se aplica durante un periodo en un rango de al menos 10 a 500 segundos, o de al menos 20 a 400 segundos, o de al menos 30 a 300 segundos, o de al menos 40 a 250 segundos, o de al menos 50 a 200 segundos, de modo especialmente preferente en un rango de al menos 60 a 150 segundos, o de al menos 70 a 140 segundos, o de al menos 80 a 130 segundos.

La tensión o bien la corriente de la deposición, o la densidad de la corriente de deposición, puede mantenerse constante durante el periodo mencionado. La tensión o bien la corriente de deposición, o la densidad de la corriente de deposición, de manera alternativa, sin embargo, también durante el periodo de deposición dentro de la etapa (1a), puede asumir diferentes valores dentro de los valores mínimos y máximos indicados, en el rango de 1 a 50 V, por ejemplo puede oscilar de un lado a otro, o aumentar en forma de una rampa o en forma gradual, desde la tensión de deposición mínima hacia la máxima.

La regulación de la tensión o bien de la corriente de deposición, o de la densidad de la corriente de deposición durante la realización de la etapa (1a) puede tener lugar de forma "repentina", por tanto, por ejemplo mediante una conmutación correspondiente en un rectificador, lo cual requiere un cierto periodo mínimo, condicionado por la técnica, para alcanzar la tensión - objetivo. La regulación, sin embargo, puede tener lugar también en forma de una rampa, por tanto, al menos de forma aproximadamente continua y preferentemente de forma lineal durante un periodo que puede seleccionarse, por ejemplo de hasta 10, 20 30, 40, 50, 60, 120 o 300 segundos. Se considera preferente una rampa de hasta 120 segundos, de forma especialmente preferente de hasta 60 segundos. También es posible un aumento gradual de la tensión, donde en cada nivel de tensión preferentemente se observa un cierto tiempo de detención en esa tensión, por ejemplo de 1, 5, 10 ó 20 segundos. También es posible una combinación de rampas y grados.

La regulación de la tensión o bien de la corriente de deposición, o de la densidad de la corriente de deposición en la etapa (1a) también puede regularse en forma de pulsos, con momentos sin corriente o con una tensión por debajo del valor mínimo entre dos pulsos. La duración del pulso puede ubicarse por ejemplo en el rango de 0,1 a 10 segundos. Como "espacio de tiempo" para la deposición se considera entonces preferentemente la suma de los periodos en los cuales la tensión de la deposición se ubica dentro de los así llamados valores más altos y más bajos en la realización de la etapa (1a). Las rampas y los pulsos también pueden combinarse unos con otros.

Preferentemente, el agente complejante (A5), durante la realización de la etapa (1a) se libera nuevamente al menos de forma parcial, en particular por completo, ya que se separa el componente (A3) complejado por (A5). Debido a la presencia del componente (A4) en la composición de revestimiento (A), el agente complejante (A5) liberado puede usarse para llevar el componente (A4) al menos parcialmente a una forma disuelta en (A), es decir que (A5) puede utilizarse para la generación continua de (A3), para garantizar la presencia de una reserva correspondiente de (A3).

Etapas (1b)

Durante la realización de la etapa (1b), sobre la capa de deposición previa obtenida después de la etapa (1a) se forma la capa de laca de inmersión propiamente dicha, mediante la deposición de los componentes de laca de inmersión, en particular (A1) y eventualmente (A2) y/o (A5). También ese revestimiento contiene bismuto que puede estar presente en forma trivalente o, de forma alternativa o adicional, en otros niveles de oxidación. El bismuto puede actuar como catalizador en un paso consecutivo de endurecimiento o de reticulación (6) opcional del procedimiento según la invención. Por lo tanto, en la producción de la composición de revestimiento (A), de manera preferente, puede prescindirse de la incorporación de un catalizador de esa clase.

Preferentemente, la etapa (1b) se realiza a una tensión aplicada en un rango de 55 a 400 V, o en un rango de 75 a 400 V, o en un rango de 95 a 400 V, o en un rango de 115 a 390 V, o en un rango de 135 a 370 V, o en un rango de 155 a 350 V, o en un rango de 175 a 330 V, o en un rango de 195 a 310 V, o en un rango de 215 a 290 V.

Preferentemente, en la etapa (1b), en un intervalo de tiempo en el rango de 0 a 300 segundos después de finalizada la realización de la etapa (1a), se aplica una tensión en el rango de 50 a 400 V, preferentemente con respecto a un contraelectrodo inerte, pero con la condición de que esa tensión aplicada en la etapa (1b) sea más elevada, al menos en 10 V, que la tensión aplicada previamente en la etapa (1a). Preferentemente, esa tensión, dentro de la realización de la etapa (1b), durante un espacio de tiempo en el rango de 10 a 300 segundos, preferentemente en el rango de 30 a 240 segundos, se mantiene al menos en un valor dentro del rango de tensión mencionado, de 50 a 400 V, con la condición antes mencionada.

La tensión aplicada en la etapa (1b) preferentemente se aplica durante un periodo de al menos 10 segundos o de al menos 15, o de al menos 20, o de al menos 25, o de al menos 30, o de al menos 40, o de al menos 50 segundos, de modo especialmente preferente de al menos 60, o de al menos 70, o de al menos 80, o de al menos 90, o de al menos 100 segundos, de modo completamente preferente de al menos 110 o de al menos 120 segundos. Preferentemente, el periodo asciende como máximo a 300 segundos, de modo especialmente preferente como máximo a 250 segundos, y en particular como máximo a 150 segundos. El periodo denomina respectivamente el intervalo de tiempo durante el cual se mantiene la tensión correspondiente, durante la realización de la etapa (1b).

En una forma de ejecución preferente, la tensión aplicada en la etapa (1b) se aplica durante un periodo en un rango de al menos 10 a 500 segundos, o de al menos 20 a 400 segundos, o de al menos 30 a 300 segundos, o de al menos 40 a 250 segundos, o de al menos 50 a 200 segundos, de modo especialmente preferente en un rango de al menos 60 a 150 segundos, o de al menos 70 a 140 segundos, o de al menos 80 a 130 segundos.

El aumento de la tensión de la etapa (1a) a la etapa (1b) puede tener lugar de forma "repentina", por tanto, por ejemplo mediante una conmutación correspondiente en un rectificador, lo cual requiere un cierto periodo mínimo, condicionado por la técnica, para alcanzar la tensión - objetivo. El aumento de la tensión, sin embargo, puede tener lugar también en forma de una rampa, por tanto, al menos de forma aproximadamente continua durante un periodo que puede seleccionarse, por ejemplo de hasta 10, 20 30, 40, 50, 60, 120 o 300 segundos. Se considera preferente una rampa de hasta 120 segundos, de forma especialmente preferente de hasta 60 segundos. También es posible un aumento gradual de la tensión, donde en cada nivel de tensión preferentemente se observa un cierto tiempo de detención en esa tensión, por ejemplo de 1, 5, 10 ó 20 segundos. También es posible una combinación de rampas y grados.

El dato relativo a un espacio de tiempo, como por ejemplo relativo a un espacio de tiempo en el rango de 10 a 300 segundos para la aplicación de la tensión en la etapa (1b) en un rango de 50 a 400 V puede significar que la misma se mantiene de forma constante durante el espacio de tiempo mencionado. La tensión, de manera alternativa, sin embargo, también durante el periodo de deposición dentro de la etapa (1b), puede asumir diferentes valores dentro de los valores mínimos y máximos indicados, en el rango de 50 a 400 V, por ejemplo puede oscilar de un lado a otro, o aumentar en forma de una rampa o en forma gradual, desde la tensión de deposición mínima hacia la máxima.

La tensión, es decir, la tensión de la deposición, en la etapa (1b) también puede regularse en forma de pulsos, con momentos sin corriente o con una tensión de la deposición por debajo del valor mínimo entre dos pulsos. La duración del pulso puede ubicarse por ejemplo en el rango de 0,1 a 10 segundos. Como "espacio de tiempo" para la deposición se considera entonces preferentemente la suma de los periodos en los cuales la tensión de la deposición se ubica dentro de los así llamados valores más altos y más bajos en la realización de la etapa (1b). Las rampas y los pulsos también pueden combinarse unos con otros.

Otros pasos opcionales del procedimiento

Eventualmente, el procedimiento según la invención comprende además un paso (2) que preferentemente sucede al paso (1), el cual, del modo antes explicado, contiene dos etapas (1a) y (1b), a saber, (2) una puesta en contacto del sustrato al menos revestido de forma parcial con la composición de revestimiento (A), con una composición acuosa sol - gel, antes de un endurecimiento de la composición de revestimiento (A) depositada.

Para el experto son conocidos los términos "composición sol - gel", "sol - gel", así como la producción de composiciones sol - gel y sol- geles, por ejemplo por D. Wang et al., Progress in Organic Coatings 2009, 64, 327-338 o por S. Zheng et al., J. Sol-Gel. Sci. Technol. 2010, 54, 174-187.

Como una "composición sol - gel" acuosa, en el sentido de la presente invención, se entiende preferentemente una composición acuosa para cuya producción al menos un compuesto inicial que presenta al menos un átomo de metal y/o un átomo de semimetal, como por ejemplo M1 y/o M2, y al menos dos grupos hidrolizables, como por ejemplo dos grupos hidrolizables X¹, y que eventualmente presenta además al menos un radical orgánico no hidrolizable,

como por ejemplo R^1 , se hace reaccionar con agua, mediante hidrólisis y condensación. Al menos dos grupos hidrolizables, de manera preferente respectivamente de forma directa, están unidos a por lo menos un átomo de metal y/o al menos un átomo de semimetal contenido en al menos un compuesto inicial, respectivamente mediante un enlace simple. Debido a la presencia del radical orgánico no hidrolizable, como por ejemplo R^1 , una composición sol - gel de esa clase, utilizada según la invención, puede denominarse también como "composición híbrida sol - gel".

Preferentemente, la composición sol - gel acuosa utilizada según la invención en el paso (2) opcional, puede obtenerse mediante la reacción

de al menos un compuesto $Si(X^1)_3(R^1)$,

donde R^1 representa en el mismo un radical orgánico no hidrolizable que presenta al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo compuesto por grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos epóxido, y grupos que presentan un enlace doble etilénicamente insaturado,

en particular de al menos un compuesto $Si(X^1)_3(R^1)$, donde R^1 representa en el mismo un radical orgánico no hidrolizable que presenta al menos un grupo epóxido como grupo funcional reactivo, y en donde X^1 representa un grupo hidrolizable, como por ejemplo un grupo alquilo $O-C_{1-6}$, y además

eventualmente de al menos otro compuesto $Si(X^1)_3(R^1)$, donde R^1 representa en el mismo un radical orgánico no hidrolizable que presenta al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo compuesto por grupos amino primarios y grupos amino secundarios, y en donde X^1 representa un grupo hidrolizable, como por ejemplo un grupo alquilo $O-C_{1-6}$,

y eventualmente de al menos un compuesto $Si(X^1)_4$, en donde X^1 representa un grupo hidrolizable, como por ejemplo un grupo alquilo $O-C_{1-6}$,

y eventualmente de al menos un compuesto $Si(X^1)_3(R^1)$,

donde R^1 representa en el mismo un radical orgánico no hidrolizable que no presenta grupos funcionales reactivos, como por ejemplo un radical alquilo C_{1-10} , y en donde X^1 representa un grupo hidrolizable, como por ejemplo un grupo alquilo $O-C_{1-6}$,

y eventualmente de al menos un compuesto $Zr(X^1)_4$, en donde X^1 representa un grupo hidrolizable, como por ejemplo un grupo alquilo $O-C_{1-6}$,

con agua.

Preferentemente, el procedimiento según la invención comprende además un paso (3) que preferentemente sucede al paso (1) o al paso (2), a saber un

(3) lavado del sustrato al menos revestido de forma parcial con la composición acuosa de revestimiento (A), que puede obtenerse después del paso (1) o del paso (2), con agua y/o con ultrafiltrado.

El término "ultrafiltrado" o bien "ultrafiltración", en particular con relación al lacado por electro-inmersión, es conocido por el experto y está definido por ejemplo en la enciclopedia Römpf Lexikon, Lacke und Druckfarben, de la editorial Georg Thieme Verlag 1998.

La realización del paso (3) posibilita reconducir al baño de laca por inmersión elementos constituyentes de la composición acuosa de revestimiento (A) utilizada según la invención, que sobran después del paso (1), los cuales se encuentran sobre el sustrato revestido al menos de forma parcial.

El procedimiento según la invención puede comprender además un paso (4) opcional, el cual preferentemente sucede al paso

(1) o (2) o (3), a saber, un paso (4)

(4) puesta en contacto del sustrato revestido al menos de forma parcial con la composición acuosa de revestimiento (A), que se obtiene después del paso (1), o del paso (2) o del paso (3),

con agua y/o ultrafiltrado, preferentemente durante

un periodo de 30 segundos hasta una hora, de modo especialmente preferente durante un periodo de 30 segundos hasta de 30 minutos.

El procedimiento según la invención puede comprender además un paso (4a) opcional, el cual preferentemente sucede al paso (1), en particular a la etapa (1b), o al paso (2) o (3) o (4), a saber, un paso (4a),

- 5 (4a) puesta en contacto del sustrato revestido al menos de forma parcial con la composición acuosa de revestimiento (A), que se obtiene después del paso (1), o del paso (2) o del paso (3) o del paso (4), con una solución o dispersión acuosa, preferentemente con una solución acuosa, de al menos un catalizador de reticulación (V), preferentemente de al menos un catalizador de reticulación (V) que es adecuado para la reticulación de los grupos
10 funcionales reactivos del ligante (A1), en particular de una resina de polímeros a base de acrilato y/o de una resina de polímeros a base de epóxido, utilizada como ligante (A1).

- De manera preferente, la solución acuosa de al menos un catalizador de reticulación (V) es una solución acuosa de un compuesto de bismuto, como por ejemplo una solución acuosa que contiene un compuesto que presenta bismuto trivalente. Preferentemente, al sustrato eléctricamente conductor utilizado, durante la realización del paso (4a) opcional, se aplica una tensión catódica con respecto a un ánodo, de manera especialmente preferente en un rango
15 de 4 V a 100 V. La realización del paso (4a) posibilita una reticulación eficiente para el caso de que una cantidad demasiado reducida del componente (A3) quede en la composición de revestimiento después de la realización de la etapa (1a) del paso (1), para ser separada en la etapa (1b).

- En una forma de ejecución preferente, el procedimiento según la invención comprende además al menos un paso (5) que preferentemente sucede al paso (1) y/o (2) y/o (3) y/o 4 y/o 4(a), pero que preferentemente se realiza aún
20 antes de un paso (6) opcional, a saber

la aplicación (5) de al menos otra capa de laca sobre el sustrato revestido al menos de forma parcial con la composición acuosa de revestimiento (A) utilizada según la invención que se obtiene después del paso (1) y/o (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a).

- Mediante el paso (5) pueden aplicarse una u otras varias capas de laca sobre el sustrato revestido al menos de
25 forma parcial con la composición acuosa de revestimiento (A) que se obtiene después del paso (1) y/o (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a). Si deben aplicarse varias capas, el paso (5) puede repetirse varias veces de forma correspondiente. Ejemplos de otras capas de lacas que deben aplicarse son por ejemplo capas de laca base, capas de agente de carga y/o capas de laca de cubierta de uno o de varios estratos. De este modo, la composición acuosa de revestimiento (A) aplicada según el paso (1) puede endurecerse eventualmente después de que ha sido sometida a
30 un lavado posterior con una composición sol-gel acuosa según el paso (2) y/o a un lavado opcional con agua y/o ultrafiltrado (según el paso (3)), y/o después de la realización del paso (4) y/o (4a), donde ese endurecimiento, del modo descrito a continuación, tiene lugar según un paso (6), antes de que se aplique otra capa, como una capa de laca base, una capa de agente de carga y/o una capa de laca de cubierta de uno o de varios sustratos. De manera alternativa, sin embargo, la composición acuosa de revestimiento (A) aplicada según el paso (1) eventualmente
35 puede no endurecerse después de que ha sido sometida a un lavado posterior con una composición sol-gel acuosa según el paso (2) y/o a un lavado opcional con agua y/o ultrafiltrado (según el paso (3)), y/o después de la realización del paso (4) y/o (4a), sino que primero puede aplicarse otra capa, como una capa de laca base, una capa de agente de carga y/o una capa de laca de cubierta de uno o de varios sustratos ("procedimiento de húmedo-en-húmedo"). Después de la aplicación de esa(s) otra(s) capa(s), en ese caso, se endurece el sistema total obtenido de
40 ese modo, donde ese endurecimiento puede tener lugar preferentemente según un paso (6), como se describe a continuación.

En una forma de ejecución preferente, el procedimiento según la invención comprende además al menos un paso (6), a saber

- un endurecimiento (6) de la composición acuosa de revestimiento (a) aplicada al menos de forma parcial después
45 del paso (1) y/o eventualmente (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a), o del revestimiento aplicado al menos de forma parcial después del paso (1) y/o eventualmente (2) y/o eventualmente (3) y/o 4 y/o (4a) y/o (5).

- El paso (6) del procedimiento según la invención preferentemente se realiza mediante cocción, después del paso (1) o eventualmente (2) o eventualmente sólo después de al menos otro paso (5). Preferentemente, el paso (6) tiene lugar en un horno. Preferentemente, el endurecimiento tiene lugar a una temperatura del sustrato en el rango de
50 140°C a 200°C, de modo especialmente preferente en un rango de 150°C a 190°C, de modo completamente preferente en un rango de 160°C a 180°C. El paso (6), preferentemente, tiene lugar durante un período de al menos 2 minutos a 2 horas, de modo especialmente preferente durante un periodo de al menos 5 minutos hasta una 1 hora, de modo completamente preferente durante un periodo de al menos 10 minutos a 30 minutos.

Sustrato revestido al menos de forma parcial

Otro objeto de la presente descripción consiste en un sustrato eléctricamente conductor revestido al menos de forma parcial con la composición acuosa de revestimiento (A), o en un sustrato eléctricamente conductor revestido al menos de forma parcial, el cual puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión.

- 5 Otro objeto de la presente descripción consiste en un objeto metálico producido preferentemente en base a por lo menos un sustrato de esa clase, o en un componente metálico producido de ese modo.

Los objetos de esa clase pueden ser por ejemplo bandas metálicas. Los componentes de esa clase pueden ser por ejemplo carrocerías y sus partes de automóviles, como automóviles particulares, camiones, motocicletas y autobuses, y componente de productos eléctricos de uso doméstico o también componentes del área de los
10 revestimientos de aparatos, revestimientos de fachadas, revestimientos de cubiertas o perfiles de ventanas.

Procedimiento para regular y/o mantener la concentración de los componentes (A3) y/o (A4) en la composición de revestimiento (A)

Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para regular y/o mantener la concentración del componente (A3) y/o (A4) en la composición de revestimiento (A) según la invención durante la realización del
15 procedimiento según la invención para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión.

Todas las formas de ejecución preferentes descritas anteriormente con relación a la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención y al procedimiento según la invención para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión, son también formas de ejecución
20 preferentes de la composición acuosa de revestimiento (A) según la invención en cuanto a su utilización en el procedimiento según la invención para regular y/o mantener la concentración del componente (A3) y/o (A4) en la composición de revestimiento (A) según la invención durante la realización del procedimiento según la invención para el revestimiento al menos parcial del sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión.

El procedimiento según la invención para regular y/o mantener la concentración del componente (A3) y/o (A4) en la
25 composición de revestimiento (A) según la invención, durante la realización del procedimiento (de revestimiento) según la invención, prevé

a intervalos de tiempo preseleccionados determinar la parte del componente (A3) y/o (A4) en la composición de revestimiento (A) en ppm; referido al peso total de la composición de revestimiento (A), y

30 aumentar la parte del componente (A5) en la composición de revestimiento (A) a más tardar cuando la parte del componente (A3) en ppm es menor que un valor objetivo preseleccionado de ese componente en la composición de revestimiento (A),

o

35 aumentar la parte del componente (A4) en la composición de revestimiento (A) a más tardar cuando la parte del componente (A4) en ppm es menor que un valor objetivo preseleccionado de ese componente en la composición de revestimiento (A).

El procedimiento según la invención posibilita una dosificación independiente de los componentes (A5) o (A4) y, con ello, una flexibilidad en cuanto a la regulación deseada de esos parámetros, la cual además puede realizarse de forma sencilla.

40 El valor - objetivo preseleccionado del componente (A3) en la composición de revestimiento (A) puede ser la cantidad mínima de ese componente en ppm, referido al peso total de la composición de revestimiento (A) La cantidad mínima del componente (A3) en la composición de revestimiento según la invención es de al menos 30 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A). La cantidad mínima de (A3) en (A) comprende además todas las cantidades mínimas del componente (A3) mencionadas anteriormente en formas de ejecución preferentes con relación a la composición de revestimiento (A).

45 El valor - objetivo preseleccionado del componente (A4) en la composición de revestimiento (A) puede ser la cantidad mínima de ese componente en ppm, referido al peso total de la composición de revestimiento (A) La cantidad mínima del componente (A4) en la composición de revestimiento según la invención es de al menos 100 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A). La cantidad mínima de (A4) comprende además todas las cantidades mínimas del componente (A4) mencionadas anteriormente en formas de
50 ejecución preferentes con relación a la composición de revestimiento (A).

Los valores-objetivo preseleccionados de los componentes (A3) y (A4) en la composición de revestimiento (A) en ppm, de manera alternativa, también pueden ser más elevados que las cantidades mínimas de los componentes (A3) y (A4) en (A). Preferentemente, el valor-objetivo del componente (A3) en (A) es de 40 ppm, o 100 ppm, o 200 ppm, o 300 ppm, o 500 ppm, o 1 000 ppm, respectivamente referido al peso total de la composición de revestimiento (A). Preferentemente, el valor-objetivo del componente (A4) en (A) es de 500 ppm, o 1 000 ppm, o 1 600 ppm, o 2 600 ppm, respectivamente referido al peso total de la composición de revestimiento (A).

En particular, el procedimiento según la invención posibilita que pueda evitarse un enriquecimiento del agente complejante (A5) en la composición de revestimiento (A). El agente complejante (A5), después de la deposición (y como resultado de ello, después del "consumo"), del componente (A3) contenido en la composición de revestimiento, preferentemente se libera nuevamente durante la realización de la etapa (1a) del procedimiento según la invención para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión en el baño de laca de inmersión, así como en la composición de revestimiento (A). Un enriquecimiento del agente complejante (A5) en la composición de revestimiento (A), resultante de ello, puede ocasionar problemas en cuanto a la estabilidad del baño de inmersión. Esto puede contrarrestarse mediante el aumento de la parte del componente (A4) en la composición de revestimiento (A). En cambio, si la parte de (A5) y, con ello, también la parte de (A3) en la composición de revestimiento (A) fuera demasiado reducida (por ejemplo debido a un arrastre mediante el circuito de anolito o por pérdidas durante la ultrafiltración), entonces esto puede contrarrestarse mediante el aumento de la parte del componente (A5) en la composición de revestimiento (A).

La expresión "a intervalos de tiempo preseleccionados", en el sentido de la presente invención, de modo conocido por el experto, se entiende preferentemente como un intervalo de tiempo adecuado que puede oscilar en el rango de horas, días o semanas. De manera especialmente preferente, la parte del componente (A3) y/o (A4) en la composición de revestimiento (A) en ppm; referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se determina diariamente o semanalmente, en particular semanalmente.

Métodos de determinación

1. Prueba de niebla salina pulverizada según DIN EN ISO 9227 NSS

La prueba de niebla salina pulverizada se utiliza para determinar la resistencia a la corrosión de un revestimiento sobre un sustrato. La prueba de niebla salina pulverizada se realiza según DIN EN ISO 9227 NSS (fecha: 1/9/2012) para el sustrato eléctricamente conductor, acero laminado en frío (CRS), revestido con la composición de revestimiento según la invención o con una composición de revestimiento de comparación. Las muestras que deben analizarse se colocan en una cámara en la cual, a una temperatura de 35 °C, una solución salina al 5 % en peso, con un valor pH controlado en el rango de 6,5 a 7,2 se pulveriza a modo de una niebla de forma continua durante un periodo de 504 o bien de 1008 horas. La niebla precipita sobre las muestras que deben analizarse y las recubre con una película de agua salina que actúa de forma corrosiva.

Si el revestimiento de las muestras que deben analizarse se marca con un corte con un cuchillo hasta el sustrato, aun antes de la prueba de niebla salina pulverizada según DIN EN ISO 9227 NSS, entonces las muestras pueden analizarse en cuanto a su grado de infiltración según DIN EN ISO 4628-8 (fecha 1/3/2013), ya que el sustrato se corroe a lo largo de la línea de la marca durante la prueba de niebla salina pulverizada según DIN EN ISO 9227 NSS. Ese análisis tiene lugar después de la realización de la prueba de niebla salina pulverizada durante un periodo de 504 horas. Mediante el proceso progresivo de corrosión el revestimiento presenta un grado de infiltración mayor o menor durante la prueba. El grado de infiltración en [mm] es una medida para la resistencia del revestimiento contra la corrosión.

2. Corrosión filiforme según DIN EN 3665

La determinación de la corrosión filiforme se utiliza para determinar la resistencia a la corrosión de un revestimiento sobre un sustrato. Esa determinación se realiza según DIN EN 3665 (1/8/1997) para el sustrato eléctricamente conductor (ALU) revestido con una composición de revestimiento según la invención o con una composición de revestimiento de comparación durante un periodo de 1008 horas. De este modo el respectivo revestimiento, partiendo de un daño lineal del revestimiento, se infiltra en forma de una corrosión bajo la superficie, en forma de líneas o de vetas. La longitud máxima de la veta en [mm] se mide entonces según DIN EN 3665 (procedimiento 3). La longitud media de la veta en [mm] se determina entonces según PAPP WT 3102 (Daimler) (fecha 21/12/2006). La longitud máxima y media de la veta es una medida para la resistencia del revestimiento contra la corrosión.

3. Prueba de cambio de clima VDA según VDA 621-415

Esta prueba de cambio de clima se utiliza para determinar la resistencia a la corrosión de un revestimiento sobre un sustrato. La prueba de cambio de clima se realiza para el sustrato acero laminado en frío (CRS), revestido de forma

correspondiente. La prueba de cambio de clima se realiza en 10 así llamados ciclos. Un ciclo se compone en total de 168 horas (1 semana), y comprende

- a) 24 horas de una prueba de niebla salina pulverizada según DIN EN ISO 9227 NSS (fecha: 1/9/2012),
- b) seguida de 8 horas de un almacenamiento, incluyendo calentamiento, según DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, procedimiento AHT,
- c) seguido de 16 horas de un almacenamiento, incluyendo refrigeración, según DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, procedimiento AHT,
- d) 3 veces repetición de b) y c) (en total por tanto 72 horas), y
- e) 48 horas de un almacenamiento, incluyendo refrigeración en una cámara climática ventilada, según IN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, procedimiento AHT.

Si el revestimiento respectivamente cocido de las muestras que deben analizarse se marca con un corte con un cuchillo hasta el sustrato, aun antes de la prueba de cambio de clima, entonces las muestras pueden analizarse en cuanto a su grado de infiltración según DIN EN ISO 4628-8 (fecha 1/3/2013), ya que el sustrato se corroe a lo largo de la línea de la marca durante la prueba de cambio de clima. Mediante el proceso progresivo de corrosión el revestimiento presenta un grado de infiltración mayor o menor durante la prueba. El grado de infiltración en [mm] es una medida para la resistencia del revestimiento.

4. Análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos X (RFA) para determinar el peso de la capa

El peso de la capa (en mg por m² de superficie) del revestimiento que debe analizarse se determina mediante análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos X (RFA) por dispersión de longitud de onda según DIN 51001 (fecha: agosto de 2003). De este modo, por ejemplo puede determinarse el contenido de bismuto o bien de la aplicación de la capa de bismuto de un revestimiento, como por ejemplo del revestimiento obtenido después de la etapa (1a) del paso (1) del procedimiento según la invención. De forma análoga también puede determinarse el respectivo contenido de otros elementos, como por ejemplo del circonio. Las señales obtenidas durante la realización del análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos X se corrigen alrededor de una estructura inferior, medida de forma separada, de una muestra de referencia no revestida. Se determinan tasas de conteo en bruto (en cuentas por segundo) respectivamente de los elementos que deben analizarse, como el bismuto. De las respectivas tasas de conteo en bruto determinadas de ese modo, de la respectiva muestra, se extraen las tasas de conteo en bruto de los respectivos elementos de una muestra de referencia (sustrato no revestido), obteniéndose así las tasas de conteo en bruto de los elementos que deben determinarse. Las mismas, mediante una función de transferencia específica del elemento (obtenida a partir de una medición de calibración) se convierten en pesos de las capas (mg/cm²). Si se aplican varias capas, entonces después de cada aplicación se determina el respectivo peso de la capa. En el caso de una capa consecutiva se cuenta como referencia respectivamente la tasa de conteo en bruto de la capa precedente. Mediante este método de determinación tiene lugar la determinación del contenido de bismuto del revestimiento obtenido después de la etapa (1a) del paso (1) del procedimiento según la invención.

5. Espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) para determinar las cantidades de (A3) y (A4) en (A) y la cantidad total de bismuto contenida en la composición de revestimiento (A)

El contenido de determinados elementos de una muestra que debe analizarse, como por ejemplo el contenido de bismuto, se determina mediante espectroscopía de emisión atómica por plasma, acoplada de forma inductiva (ICP-OES) según DIN EN ISO 11885 (fecha: 1/9/2009). Como muestra se utiliza una solución de la respectiva muestra, como por ejemplo una muestra del ultrafiltrado. La ultrafiltración se realiza durante un periodo de una hora (ultrafiltración en el circuito; membrana de la ultrafiltración: Nadir, PVDF, RM-UV 150T). Una muestra se extrae desde el permeado o bien desde el ultrafiltrado. La misma se excita térmicamente en un plasma de argón generado por un campo de alta frecuencia y la luz emitida desde transiciones de electrones es visible como línea espectral de la longitud de onda correspondiente, y se analiza con un sistema óptico. De este modo existe una relación lineal entre la intensidad de la luz emitida y la concentración del elemento correspondiente, como bismuto. Antes de la realización se efectúan mediciones de calibración mediante estándares de elementos conocidos (estándares de referencia), en función de la respectiva muestra que debe analizarse. Mediante esas calibraciones pueden determinarse concentraciones de soluciones no conocidas, como la concentración de la cantidad de (A3) en el ultrafiltrado. Se supone que el componente (A3), que se encuentra presente de forma disuelta en (A), pasa completamente al ultrafiltrado.

Mediante ese método de determinación, sin embargo, no sólo tiene lugar la determinación de las cantidades del componente (A3) en la composición de revestimiento (A), sino que también se determina la cantidad total de bismuto en la composición de revestimiento (A), es decir, la suma de (A3) y (A4). Para ello se extrae una muestra de la

composición de revestimiento (A) y se realiza una digestión asistida por microondas de esa muestra, para obtener una solución de la muestra accesible para el análisis ICP-OES. De este modo se pesa una muestra de la composición de revestimiento (A) o de una composición de comparación, y los componentes volátiles de esa muestra se separan mediante calentamiento, con un aumento de temperatura lineal de 18°C a 130°C dentro de una hora. A una cantidad de hasta 0,5 g de esa muestra así obtenida se agrega una mezcla 1:1 de ácido nítrico (65% en peso) y ácido sulfúrico (96 % en peso) (respectivamente 5 mL de cada uno de los ácidos mencionados) y se realiza entonces una digestión asistida por microondas con un aparato de la empresa Berghof (aparato Speedwave IV). Durante la digestión, la mezcla de muestra se calienta dentro de 20 a 30 minutos a una temperatura de 250°C, y esa temperatura se mantiene por 10 minutos. Después de la digestión, la mezcla de muestra restante debe ser una solución clara sin parte de cuerpos sólidos.

Mediante ICP-OES según DIN EN ISO 11885 se determina entonces el contenido total de bismuto de la muestra. Si de la misma se extrae la parte de (A3), la cual se determina del modo antes explicado, resulta entonces la parte de componente (A4) que se encuentra presente en la muestra analizada.

Los siguientes ejemplos se utilizan para explicar la invención, pero no deben considerarse de forma limitativa.

En tanto no se indique otra cosa, los datos en porcentajes que se presentan a continuación se tratan respectivamente de porcentajes en peso.

Ejemplos y ejemplos de comparación

1. Producción de composiciones de revestimiento acuosas según la invención, así como de una composición de revestimiento de comparación

Las pastas de pigmento CathoGuard® 520 y Catho- Guard® 800 de la empresa BASF utilizadas para producir las siguientes composiciones de revestimiento según la invención, indicadas a modo de ejemplo, contienen subnitrito de bismuto. La producción de pastas de pigmento de esa clase es conocida por el experto, por ejemplo por la solicitud DE 10 2008 016 220 A1 (página 7, Tabla 1, Variante B).

Composición de revestimiento de comparación V1

Una dispersión acuosa de un ligante y de un reticulante (el producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 37,5 % en peso), una pasta de pigmento (el producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 65,0 % en peso) y partes de agua desmineralizada, se colocan juntas y se mezclan mediante agitación, a temperatura ambiente (18-23°C), produciendo una composición de revestimiento de comparación (V1). De este modo, en total se utilizan 2275 g de CathoGuard® 520, 295 g de la pasta de pigmento Catho- Guard® 520 y 2430 g de agua desmineralizada.

Composición de revestimiento Z1

2,29 g de la sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) se disuelven en 961 g de agua desmineralizada para producir una solución L1. A la solución L1, mediante agitación, a temperatura ambiente (18-23°C), se agregan 118 g de una pasta de pigmento (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 65,0 % en peso), obteniendo la mezcla M2. La mezcla M2 se agita durante un periodo de 24 horas a temperatura ambiente (18-23°C). A continuación, a esa mezcla resultante se agregan 886 g de una dispersión acuosa de un ligante y de un reticulante (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 37,5 % en peso), obteniendo la composición de revestimiento Z1. La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a EDTA, en la composición de revestimiento se ubica en 1:0,25.

Composición de revestimiento Z2

La producción de la composición de revestimiento Z2 tiene lugar de forma análoga al método descrito con relación a la composición de revestimiento Z1, con la diferencia de que después de la adición de la dispersión acuosa del ligante y del reticulante, a la mezcla resultante se agregan adicionalmente 0,6 g de bifluoruro de amonio (corresponde a 200 ppm de fluoruro, referido al peso total de la composición de revestimiento). La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a EDTA, en la composición de revestimiento se ubica en 1:0,25. La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto al fluoruro, en la composición de revestimiento se ubica en 1:0,87.

Composición de revestimiento Z3

1,8 g de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) se agregan a 961 g de agua desmineralizada para producir una mezcla M1. A la mezcla M1, a continuación, mediante agitación, a temperatura ambiente (18-23°C), se agregan además 118 g de una pasta de pigmento (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 65,0 % en peso), obteniendo la mezcla M2. La mezcla M2, además, se acidifica mediante la adición de ácido acético y después se agita durante un periodo de 5 días, a temperatura ambiente (18-23°C). A continuación, a esa mezcla resultante se agregan 886 g de una dispersión acuosa de un ligante y de un reticulante (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 37,5 % en peso). La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a EDTA, en la composición de revestimiento se ubica en 1:0,25.

10 Composición de revestimiento Z4

9 g de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) se agregan a 2402,5 g de agua desmineralizada para producir una mezcla M1. A la mezcla M1, a continuación, mediante agitación, a temperatura ambiente (18-23°C), se agregan además 295 g de una pasta de pigmento (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 65,0 % en peso), obteniendo la mezcla M2. La mezcla M2 se agita durante un periodo de 20 horas a temperatura ambiente (18-23°C). A continuación, a esa mezcla resultante se agregan 2215 g de una dispersión acuosa de un ligante y de un reticulante (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 37,5 % en peso). La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a EDTA, en la composición de revestimiento se ubica en 1:0,5.

20 Composición de revestimiento Z5

La producción de la composición de revestimiento Z5 tiene lugar de forma análoga al método descrito con relación a la composición de revestimiento Z4, con la diferencia de que en lugar de EDTA se utilizan 9 g del producto Quadrol que puede adquirirse en el mercado ((N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxipropiletildiamina). Además, la mezcla M2, antes de la adición de la dispersión acuosa del ligante y del reticulante, se agita durante un periodo de 26 horas a temperatura ambiente (18-23°C), y a la mezcla resultante, después de la adición de la dispersión acuosa del ligante y del reticulante, se agrega una cantidad tal de ácido acético que se regula un valor pH de 5,7. La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a Quadrol, en la composición de revestimiento se ubica en 1:0,5.

Composición de revestimiento Z6

La producción de la composición de revestimiento Z6 tiene lugar de forma análoga al método descrito con relación a la composición de revestimiento Z4, con la diferencia de que en lugar de EDTA se utilizan 5,02 g del producto Bicin (N,N'-bis((2-hidroxietil)glicina) que puede adquirirse en el mercado. Además, la mezcla M2, antes de la adición de la dispersión acuosa del ligante y del reticulante, se agita durante un periodo de 26 horas a temperatura ambiente (18-23°C), y a la mezcla resultante, después de la adición de la dispersión acuosa del ligante y del reticulante, se agrega una cantidad tal de ácido acético que se regula un valor pH de 5,7. La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a Bicin®, en la composición de revestimiento se ubica en 1:0,5.

La Tabla 1a proporciona una vista de conjunto sobre las composiciones de revestimiento según la invención, Z1 a Z6, obtenidas de ese modo, así como sobre la composición de revestimiento de comparación V1.

Tabla 1a

Ejemplos Z1-Z6 y Ejemplo de comparación V1	V1	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
CathoGuard® 520 / % en peso	45,50	45,03	45,02	45,00	45,01	48,82	48,86
Sal disódica de EDTA / % en peso	-	0,12	0,12	-	-	-	-
EDTA (ácido libre) / % en peso	-	-	-	0,09	0,18	-	-
Quadrol / % en peso	-	-	-	-	-	0,18	-
Bicin / % en peso	-	-	-	-	-	-	0,10
Ácido acético / % en peso	-	-	-	0,10	-	-	-

Agua desmineralizada / % en peso	48,60	48,85	48,83	48,81	48,82	45,01	45,04
Pasta de pigmento que contiene CathoGuard® 520 Subnitrato de bismuto / % en peso	5,90	6,00	6,00	6,00	5,99	5,99	6,00
Bifluoruro de amonio / % en peso	-	-	0,03	-	-	-	-
Valor pH	5,93	5,60	5,90	5,40	5,83	5,70	5,70
Conductividad / $\mu\text{S}/\text{cm}$	2190	2720	2930	2660	-	-	-

Los respectivos valores pH y conductividades en la Tabla 1a se determinaron respectivamente a una temperatura en el rango de 18 a 23 °C, en tanto éstos hayan sido determinados. En tanto el valor pH de la respectiva composición de revestimiento se regule posteriormente mediante la adición de un ácido, las cantidades de ácido utilizadas no se indican en la tabla precedente.

Composición de revestimiento Z7

Para producir la composición de revestimiento Z7, 8,6 g de ácido láctico (mezcla de ácido D- y L- láctico) se mezclan con 482,4 g de agua desmineralizada. La mezcla así obtenida se regula a un valor pH de 6,0 mediante la adición de solución de amoníaco diluida. A esa mezcla se agregan mediante agitación, a temperatura ambiente (18-23°C), 443 g de una dispersión acuosa de un ligante y un reticulante (el producto CathoGuard® 520 que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 37,5 % en peso), así como 66 g de una pasta de pigmento (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con contenido de cuerpos sólidos de 65,0 % en peso), y se mezcla. Antes de ser utilizada posteriormente, la composición de revestimiento así obtenida se almacena durante un período de 24 horas a 18-23°C.

Composición de revestimiento Z8

Para producir la composición de revestimiento Z8, 2,7 g de ácido láctico (mezcla de ácido D- y L- láctico) se mezclan con 488,3 g de agua desmineralizada. A esa mezcla se agregan mediante agitación, a temperatura ambiente (18-23°C), 443 g de una dispersión acuosa de un ligante y un reticulante (el producto CathoGuard® 520 que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 37,5 % en peso), así como 66 g de una pasta de pigmento (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con contenido de cuerpos sólidos de 65,0 % en peso), y se mezcla. Antes de ser utilizada posteriormente, la composición de revestimiento así obtenida se almacena durante un período de 24 horas a 18-23°C.

Composición de revestimiento Z10

La producción de la composición de revestimiento Z10 tiene lugar de forma análoga al método descrito con relación a la composición de revestimiento Z4, con la diferencia de que en lugar de EDTA se utilizan 7,27 g de THEED (N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxi-etil-etilendiamina). Además, la mezcla M2, antes de la adición de la dispersión acuosa del ligante y del reticulante, se agita durante un periodo de 23 horas a temperatura ambiente (18-23°C). Además, después de la adición de la dispersión acuosa del ligante y del reticulante, se regula a un valor pH de 5, 7 mediante ácido acético. La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a THEED, en la composición de revestimiento se ubica en 1:0,5.

Composición de revestimiento Z11

La producción de la composición de revestimiento Z11 tiene lugar de forma análoga al método descrito con relación a la composición de revestimiento Z4, con la diferencia de que en lugar de 9 g de EDTA se utilizan 18 g de EDTA. Además, la mezcla M2, antes de la adición de la dispersión acuosa del ligante y del reticulante, se agita durante un periodo de 25 horas a temperatura ambiente (18-23°C). La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a EDTA, en la composición de revestimiento se ubica en 1:1.

Composición de revestimiento Z12

La producción de la composición de revestimiento Z12 tiene lugar de manera que a la composición de revestimiento Z6 se agregan otros 15,06 g de Bicin (N,N'-bis((2-hidroxi-etil)glicina). Además, se regula un valor pH de 5,55 mediante la adición de ácido acético. La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a Bicin®, en la composición de revestimiento se ubica en 1:2.

La Tabla 1b proporciona una vista de conjunto sobre las composiciones de revestimiento según la invención, Z7, Z8, así como Z10 a Z12, obtenidas de ese modo.

Tabla 1b

Ejemplos Z7, Z8 y Z10-Z12	Z7	Z8	Z10	Z11	Z12
CathoGuard® 520 / % en peso	44,30	44,30	48,83	48,73	48,70
Ácido láctico (mezcla de ácido D- y L-láctico) / % en peso	0,86	0,27	-	-	-
THEED / % en peso	-	-	0,15	-	-
EDTA (ácido libre) / % en peso	-	-	-	0,37	-
Bicin / % en peso	-	-	-	-	0,41
Agua desmineralizada / % en peso	48,24	48,83	45,02	44,92	44,91
Pasta de pigmento que contiene CathoGuard® 520 Subnitrato de bismuto / % en peso	6,60	6,60	6,00	5,98	5,98
Valor pH	5,95	5,10	5,70	5,50	5,55
Conductividad / $\mu\text{S}/\text{cm}$	-	-	-	2480	-

- 5 Los respectivos valores pH y conductividades en la Tabla 1b se determinaron respectivamente a una temperatura en el rango de 18 a 23 °C, en tanto éstos hayan sido determinados. En tanto el valor pH de la respectiva composición de revestimiento se regule posteriormente mediante la adición de un ácido, las cantidades de ácido utilizadas no se indican en la tabla precedente.

Composición de revestimiento Z13

- 10 60,24 g de Bicín (N,N'-bis((2-hidroxietil)glicina) se agregan a 2564 g de agua desmineralizada para producir una mezcla M1. A la mezcla M1, a continuación, mediante agitación, a temperatura ambiente (18-23°C), se agregan además 306 g de una pasta de pigmento (producto CathoGuard® 800 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 65,0 % en peso), obteniendo la mezcla M2. La mezcla M2 se agita durante un periodo de 22 horas a temperatura ambiente (18-23°C). A continuación, a esa mezcla resultante se agregan 2130 g de una dispersión acuosa de un ligante y de un reticulante (producto CathoGuard® 800 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 37,5 % en peso). La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a Bicín®, en la composición de revestimiento se ubica en 1:6.

Composición de revestimiento Z14

- 20 87,26 g de THEED se agregan a 2564 g de agua desmineralizada para producir una mezcla M1 y el valor pH de la mezcla M1 se regula a 5,7 mediante la adición de ácido acético. A la mezcla M1, a continuación, mediante agitación, a temperatura ambiente (18-23°C), se agregan además 306 g de una pasta de pigmento (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 65,0 % en peso), obteniendo la mezcla M2. La mezcla M2 se agita durante un periodo de 22 horas a temperatura ambiente (18-23°C). A continuación, a esa mezcla resultante se agregan 2130 g de una dispersión acuosa de un ligante y de un reticulante (producto CathoGuard® 520 de la empresa BASF, que puede adquirirse en el mercado, con un contenido de cuerpos sólidos de 37,5 % en peso). La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a THEED, en la composición de revestimiento se ubica en 1:6.

Composición de revestimiento Z15

- 30 La producción de la composición de revestimiento Z15 tiene lugar de forma análoga al método descrito con relación a la composición de revestimiento Z13, con la diferencia de que en lugar de Bicín se utilizan 53,99 g de Quadrol y

después de la adición de la pasta de pigmento el valor pH de la mezcla M2 se regula a 5,68 mediante la adición de ácido láctico. Además, después de la adición de la dispersión acuosa del ligante y del reticulante, el valor pH se regula a 5, 7 nuevamente mediante ácido láctico. La relación molar de bismuto (calculado como metal) con respecto a Quadrol®, en la composición de revestimiento se ubica en 1:3.

- 5 La Tabla 1c proporciona una vista de conjunto sobre las composiciones de revestimiento según la invención, Z13 a Z15, obtenidas de ese modo.

Tabla 1c

Ejemplos Z13-Z15	Z13	Z14	Z15
CathoGuard® 800 / % en peso	42,09	-	42,14
CathoGuard® 520 / % en peso	-	41,87	-
Bicin / % en peso	1,19	-	-
THEED / % en peso	-	1,72	-
Quadrol / % en peso	-	-	1,07
Agua desmineralizada / % en peso	50,67	50,40	50,73
Pasta de pigmento CathoGuard® 800 que contiene subnitrato de bismuto / % en peso	6,05	-	6,05
Pasta de pigmento CathoGuard® 520 que contiene subnitrato de bismuto / % en peso	-	6,02	-
Valor pH	5,61	5,77	5,70
Conductividad / $\mu\text{S/cm}$	2070	5210	3340

- 10 Los respectivos valores pH y conductividades en la Tabla 1c se determinaron respectivamente a una temperatura en el rango de 18 a 23 °C.

- 15 Cada una de las composiciones de revestimiento Z1-Z8, Z10-Z15, así como V1, producidas de ese modo, después de su producción se coloca en un baño de laca de inmersión. Las composiciones de revestimiento Z2, Z3, Z5, Z6 y Z10 a Z12 son ultrafiltradas a una temperatura en el rango de 18-23 °C durante un periodo de 60 minutos y después el contenido de bismuto, calculado como metal, en mg/L en el ultrafiltrado, se determina mediante espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES) según los métodos antes descritos. Los valores correspondientes están indicados en la Tabla 1d.

Tabla 1d

Composición de revestimiento	Contenido de bismuto en el ultrafiltrado / mg/L
V1	6,4
Z2	350
Z3	260
Z5	310
Z6	44
Z10	100

Z11	1330
Z12	190
Z13	1100

2. Producción de sustratos eléctricamente conductores revestidos mediante una de las composiciones de revestimiento acuosas según la invención o mediante la composición de revestimiento de comparación V1

5 Las composiciones de revestimiento acuosas Z1 a Z8 y Z10 a Z15, así como V1, se aplican respectivamente como revestimientos de laca de inmersión sobre diferentes sustratos. De este modo, cada una de las composiciones Z1 a Z8 y Z10 a Z15, así como V1, se aplican directamente después de su producción, antes descrita, sobre los diferentes sustratos.

10 Se utilizan respectivamente tres clases de placas de prueba para Z1 a Z6, Z10 a Z15, así como V1, a saber T1 (acero recubierto en cinc por inmersión (HDG)) y T2 (aluminio (ALU)), así como T3 (acero laminado en frío (CRS)), como ejemplos de sustratos eléctricamente conductores. Cada uno de los dos lados de las placas respectivamente utilizadas presenta una superficie de 10,5 cm · 19 cm, de manera que resulta una superficie total de aproximadamente 400 cm². Cada uno de los dos lados de las placas de prueba utilizadas T1, T2 y T3 que son revestidas con una de las composiciones Z7 o Z8, en cambio, presentan una superficie de 4 cm · 10 cm, de manera que resulta una superficie total de 80 cm².

15 Las mismas, en primer lugar, son limpiadas respectivamente mediante la inmersión de las placas en un baño que contiene una solución acuosa que contiene los productos, que pueden conseguirse en el mercado, Ridoline 1565-1 (3,0 % en peso) y Ridosol 1400-1 (0,3 % en peso) de la empresa Henkel, así como agua (96,7 % en peso), durante un periodo de 1,5 a 3 minutos, a una temperatura de 62 °C. A continuación se realiza un lavado mecánico (mediante pincelado) y seguidamente las placas se sumergen nuevamente en el baño durante un periodo de 1,5 minutos.

Los sustratos limpiados de ese modo, a continuación, se enjuagan con agua (durante un periodo de 1 minuto) y con agua desmineralizada (durante un periodo de 1 minuto).

25 Inmediatamente después, sobre cada placa T1, T2, así como T3, se aplica una de las composiciones de revestimiento acuosas según la invención Z1 a Z8 y Z10 a Z15, así como V1, sumergiendo la respectiva placa en un baño de laca correspondiente que contiene una de las composiciones Z1 a Z8 y Z10 a Z15. El baño de laca de inmersión presenta respectivamente una temperatura del baño de 30°C o 32°C (32°C respectivamente en el caso de Z1- Z6 y Z10-Z15 y V1, 30°C respectivamente en el caso de Z7-Z8).

30 El revestimiento en el baño de laca se realiza mediante un paso de deposición de dos etapas o paso de revestimiento que prevé dos etapas (1a) y (1b), en el cual, en primer lugar, de forma galvanostática se aplican intensidades de corriente en el rango de 0,02 a 0,32 A o de forma potenciostática se aplica una tensión de 4 V, respectivamente por un periodo de 120 segundos (en correspondencia con la etapa (1a)), debido a lo cual se alcanza una deposición previa del bismuto. En algunos casos, además, la duración de la deposición varía en el caso de una intensidad de corriente determinada. De manera alternativa se realiza una deposición sin corriente durante un periodo de 120 segundos como etapa (1a), en algunos casos, como ejemplo de comparación. Los resultados de esa deposición previa del bismuto según la etapa (1a) del paso están representados a continuación en las Tablas 2a a 2o. El contenido de bismuto se determina respectivamente según el método de determinación antes descrito del análisis de espectrometría de fluorescencia de rayos X (RFA).

Tablas 2a a 2o:

40 Tabla 2a - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z1 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0	53	6	1

0,10	99	55	28
0,12	136	81	39
0,14	160	102	46
0,16	164	118	51
0,18	159	106	51
0,19	153	97	71
0,20	164	102	102

Tabla 2b - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z2 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0	26	7	-1
0,15	101	120	47
0,20	168	139	90
0,22	168	137	58
0,24	122	142	53
0,26	212	165	132

5

Tabla 2c - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z3 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

10

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0	33	-5	-1
0,20	230	171	57
0,22	255	199	82
0,24	271	219	91
0,26	267	211	107
0,28	159	106	51

ES 2 743 155 T3

0,19	263	206	112
0,30	208	241	*
* no fue determinado			

Tabla 2d - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z4 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

5

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0,14	214	239	181
0,16	233	216	181
0,18	223	206	139
0,20	-*	-*	148
** no fue determinado			

Tabla 2e - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z5 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0,16	23	11	17
0,18	25	16	16
0,20	26	17	15
0,22	29	15	13
0,24	22	25	22

10

Tabla 2f - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z6 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]

ES 2 743 155 T3

0,16	50	36	48
0,18	50	36	46
0,20	47	32	48
0,22	44	39	42
0,24	55	—*	56
* no fue determinado			

Tabla 2g - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre el sustrato T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z7 a una intensidad de corriente de 0,03 A/s, respectivamente durante distintos periodos

5

Periodo [s]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
60	22
180	70
300	129
480	233

Tabla 2h - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre el sustrato T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z8 a una intensidad de corriente de 0,02 A/s o de 0,04 A/s respectivamente durante distintos periodos

Intensidad de corriente [A]	Periodo [s]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0,02	60	11
0,02	180	52
0,02	300	94
0,04	60	11
0,04	180	34
0,04	300	55

10

Tabla 2i - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z10 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
--------------------------------	---	---	---

ES 2 743 155 T3

0,16	43	27	25
0,18	49	28	27
0,20	48	30	25
0,22	38	25	24
0,24	39	37	36

Tabla 2j -1 - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z11 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0,06	116	81	26
0,08	185	132	65
0,10	201	212	129
0,12	168	227	137
0,14	265	229	151
0,15	312	274	189
0,16	263	273	190
0,17	282	254	208
0,18	301	290	270
0,20	-*	-*	222
* no fue determinado			

5

Tabla 2j-2 - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre el sustrato T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z11 a una intensidad de corriente de 0,17 A/s, respectivamente durante distintos periodos

Periodo [s]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
20	15
40	52
60	88
80	159
100	177

120	208
-----	-----

Tabla 2k - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z12 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0,16	132	84	99
0,18	-*	-*	116
0,20	135	93	104
0,22	-*	-*	103
0,24	122	-*	98
0,26	121	82	96
0,28	97	80	84
0,30	99	78	81
0,32	-*	-*	86
* no fue determinado			

5

Tabla 2l - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z13 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0,05	491	60	47
0,08	482	138	122
0,11	473	216	203
0,14	478	299	303
0,17	480	344	343
0,20	531	376	336
0,23	443	368	330
0,26	412	409	325
0,29	352	347	293

Tabla 2m - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z14 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0,05	101	39
0,08	152	72
0,11	214	100
0,14	238	128
0,17	272	150
0,20	281	181
0,23	-*	157
0,26	-*	185
0,29	-*	177
* no fue determinado		

5

Tabla 2n - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento Z15 a diferentes intensidades de corriente, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Intensidad de corriente en [A]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
0,05	228	32	34
0,08	207	72	80
0,11	193	106	104
0,14	246	134	120
0,17	239	160	124
0,20	248	156	121
0,23	216	147	101
0,26	203	138	85
0,29	-*	-*	<u>73</u>
* no fue determinado			

Tabla 2o - Aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) del revestimiento aplicado sobre los sustratos T1, T2 y T3 después de la realización de la etapa (1a), partiendo de la composición de revestimiento de comparación V1 a una tensión de 4 V, respectivamente por un periodo de 120 segundos

Tensión [V]	T1, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T2, contenido de bismuto en [mg/ m ²]	T3, contenido de bismuto en [mg/ m ²]
4	0	0	5

- 5 A continuación, para algunos de los sustratos obtenidos después de la etapa (1a) se realiza la etapa (1b) del paso (1) del procedimiento según la invención, donde de forma potencioestática se aplica una tensión de 4 V o de forma galvanostática se aplican intensidades de corriente de 0,12 a 0,28 A, que respectivamente dentro de la etapa (1b) se incrementan continuamente de forma lineal a una tensión en el rango de 220-260 V, respectivamente durante un periodo de respectivamente 10 segundos, mediante una rampa de tensión. Esa respectiva tensión se mantiene durante un periodo en el rango de 80 a 140 segundos (tiempo de detención), de manera que se logra un revestimiento del respectivo sustrato en una densidad de la capa seca de 20 µm con la respectiva composición de revestimiento.

En detalle, para un revestimiento de los sustratos T2 o T3 con una de las composiciones V1, Z3, Z6, Z11, Z12 o Z13 se seleccionan los siguientes parámetros:

15 V1:

Etapa (1a): 4 V durante 120 segundos (de forma potencioestática)

Etapa (1b): Rampa de tensión: aumento lineal de la tensión a 260 V por un periodo de 10 segundos y un tiempo de permanencia de 60 segundos a esa tensión

Z3:

20 Etapa (1a): 0,26 A durante 120 segundos (de forma galvanostática)

Etapa (1b): Rampa de tensión: aumento lineal de la tensión a 220 V por un periodo de 10 segundos y un tiempo de permanencia de 120 segundos a esa tensión

Z6:

Etapa (1a): 0,22 A durante 120 segundos (de forma galvanostática)

25 Etapa (1b): Rampa de tensión: aumento lineal de la tensión a 240 V por un periodo de 10 segundos y un tiempo de permanencia de 120 segundos a esa tensión

Z11:

Etapa (1a): 0,28 A durante 120 segundos (de forma galvanostática)

30 Etapa (1b): Rampa de tensión: aumento lineal de la tensión a 240 V por un periodo de 10 segundos y un tiempo de permanencia de 120 segundos a esa tensión

Z12:

Etapa (1a): 0,12 A durante 120 segundos (de forma galvanostática)

Etapa (1b): Rampa de tensión: aumento lineal de la tensión a 240 V por un periodo de 10 segundos y tiempo de permanencia de 90 segundos a esa tensión

35 Z13:

Etapa (1a): 0,15 A durante 120 segundos (de forma galvanostática)

Etapa (1b): Rampa de tensión: aumento lineal de la tensión a 250 V por un periodo de 10 segundos y un tiempo de permanencia de 120 segundos a esa tensión. Además, el paso (1) se realiza a una temperatura del baño de inmersión de 34°C.

- 5 El respectivo siguiente paso de secado tiene lugar de manera que los revestimientos obtenidos se secan respectivamente a 175 °C (temperatura del horno) por un periodo de 25 minutos. Los grosores de la capa seca de las composiciones de revestimiento acuosas según la invención, secadas sobre los respectivos sustratos, ascienden respectivamente a 20 µm.

3. Análisis del efecto de protección contra la corrosión de los sustratos revestidos

- 10 Se analizan los sustratos T2 o T3 revestidos con una de las composiciones de revestimiento V1, Z3, Z6, Z11, Z12 o Z13.

Todas las siguientes pruebas fueron realizadas en correspondencia con los métodos de determinación antes indicados y/o en correspondencia con la norma correspondiente. Cada valor en la Tabla 3a, así como 3b, es el valor medio (con desviación estándar) en base a una determinación doble o triple.

Tabla 3a

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo
Sustrato	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)
Composición de revestimiento	Z3	Z11	Z12	Z13	V1
Infiltración [mm] según DIN EN ISO 4628-8 después de 504 horas de una prueba de niebla salina según DIN EN ISO 9227 NSS	2,8	1,2	1,6	0,5	4,1
Infiltración [mm] según DIN EN ISO 4628-8 después de 10 ciclos de la prueba de cambio de clima VDA según VDA 621-415	8,1	7,1	6,0	1,3	12,8

15

Tabla 3b

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo
Sustrato	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)
Composición de revestimiento	Z6	Z11	Z12	Z13	V1
Infiltración [mm] según DIN EN ISO 4628-8 después de 504 horas de una prueba de niebla salina según DIN EN ISO 9227 NSS	9,6	7,4	6,2	8,9	12,4
Infiltración [mm] según DIN EN ISO 4628-8 después de 10 ciclos de la prueba de cambio de clima VDA según VDA 621-415	4,5	2,7	2,0	4,1	7,5

- 20 Como puede observarse en base a las Tablas 3a y 3b, los sustratos revestidos con una composición acuosa de revestimiento según la invención mediante el procedimiento según la invención, en comparación con el sustrato revestido con la composición de revestimiento de comparación, se caracterizan en general por un efecto de protección mejorado contra la corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca de electro-inmersión, el cual comprende al menos un paso (1),

5 (1) puesta en contacto del sustrato eléctricamente conductor, conectado como cátodo, con una composición acuosa de revestimiento (A) que comprende

(A1) al menos un ligante que puede depositarse de forma catódica, y

(A2) eventualmente al menos un reticulante,

10 donde la composición de revestimiento (A) presenta un valor pH en un rango de entre 4,0 y 6,5, y contiene una cantidad total de al menos 130 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), donde del mismo

(A3) al menos 30 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma disuelta en la composición de revestimiento (A), y

(A4) al menos 100 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma no disuelta en la composición de revestimiento (A),

15 donde la parte del componente (A4) en % en mol dentro de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A) es más grande que la parte del componente (A3) en % en mol, y la composición de revestimiento (A) comprende además

20 (A5) al menos un agente complejante al menos bidentado, adecuado para la complejación de bismuto, donde al menos un agente complejante (A5) en la composición acuosa de revestimiento (A) se encuentra presente en una parte de al menos 5 % en mol, referido a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A),

donde el paso (1) se realiza en al menos dos etapas consecutivas (1a) y (1b), a saber

(1a) a una tensión aplicada en un rango de 1 a 50 V, la cual se aplica por un periodo de al menos 5 segundos, y

25 (1b) a una tensión aplicada en un rango de 50 a 400 V, bajo la condición de que la tensión aplicada en la etapa (1b) sea mayor en al menos 10 V que la tensión aplicada en la etapa (1a).

2. El procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa (1a) se aplica una tensión tal, que la densidad de corriente de deposición asciende al menos a 1 A/ m²

30 3. El procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la tensión aplicada en la etapa (1a) se aplica por un periodo en un rango de al menos 5 a 300 segundos.

4. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la tensión aplicada en la etapa (1b) en el rango de 50 a 400 V tiene lugar en un intervalo de tiempo de 0 a 300 segundos después de la realización de la etapa (1a), y durante un periodo en el rango de 10 a 300 segundos se mantiene a un valor por debajo del rango de tensión mencionado de 50 a 400 V.

35 5. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición de revestimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 300 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), donde del mismo

(A3) al menos 100 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma disuelta en la composición de revestimiento (A), y

40 (A4) al menos 200 ppm de bismuto, referido al peso total de la composición de revestimiento (A), se encuentra presente en una forma no disuelta en la composición de revestimiento (A).

6. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el sustrato eléctricamente conductor no es un sustrato fosfatado o cromado.

7. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A) se ubica en un rango de al menos 500 ppm a 20 000 ppm.
8. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente (A4) puede obtenerse de al menos un compuesto de bismuto seleccionado del grupo compuesto por óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, carbonatos, nitratos básicos, salicilatos y salicilatos básicos del bismuto, así como mezclas de los mismos.
9. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los componentes (A3) y (A5) se encuentran presentes en forma de un complejo y/o de una sal de los componentes (A3) y (A5) en la composición de revestimiento (A).
10. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el componente (A5) está seleccionado del grupo compuesto por ácido etilendiaminotetraacético, ácido láctico, N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxiopropiletildiamina, N,N'-bis((2-hidroxietil)-glicina y N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxietiletildiamina.
11. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la composición de revestimiento (A) puede obtenerse mediante
- la transformación parcial de al menos un compuesto de bismuto no soluble en agua, mediante la reacción parcial de ese compuesto con al menos un agente complejante (A5) al menos bidentado, adecuado para la complejación de bismuto en al menos un compuesto de bismuto (A3) soluble en agua, en agua, eventualmente en presencia de al menos uno de los componentes (A1) y/o (A2), con la obtención de una mezcla que contiene al menos los componentes (A3), (A4) y (A5), y eventualmente (A1) y/o (A2) de la composición de revestimiento (A), y
- eventualmente el mezclado de la mezcla así obtenida al menos con el componente (A1) y eventualmente con el componente (A2), con la obtención de la composición de revestimiento (A).
12. El procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la parte molar de eventualmente al menos un ácido aminopolicarboxílico en la composición acuosa de revestimiento (A), al menos en el factor 15, es menor que la cantidad total del bismuto contenido en la composición acuosa de revestimiento (A), en moles.
13. Un procedimiento para regular y/o mantener la concentración del componente (A3) y/o (A4) en la composición de revestimiento (A) durante la realización del procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque
- a intervalos de tiempo preseleccionados se determina la parte del componente (A3) y/o (A4) en la composición de revestimiento (A) en ppm; referido al peso total de la composición de revestimiento (A),
- y
- la parte del componente (A5) en la composición de revestimiento (A) a más tardar se incrementa cuando la parte del componente (A3) en ppm es menor que un valor objetivo preseleccionado de ese componente en la composición de revestimiento (A),
- o
- la parte del componente (A4) en la composición de revestimiento (A) a más tardar se incrementa cuando la parte del componente (A4) en ppm es menor que un valor objetivo preseleccionado de ese componente en la composición de revestimiento (A).