

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 835 748**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)

C23C 22/80 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/US2014/021874**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14150020**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14714065 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020 EP 2971234**

54 Título: **Método para preparar y tratar un sustrato de acero**

30 Prioridad:

15.03.2013 US 201313832057

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

23.06.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**OKERBERG, BRIAN C.;
VARGAS, RICHARD M.;
BRENT, RANDALL J.;
MCINTYRE, JOHN F.;
MCMILLEN, MARK W. y
SILVERNAIL, NATHAN J.**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 835 748 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

Método para preparar y tratar un sustrato de acero

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones acondicionadoras en general y métodos para acondicionar sustratos metálicos.

10 Antecedentes de la invención

Es común el uso de recubrimientos protectores sobre sustratos metálicos para mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura. Las técnicas convencionales para recubrir tales sustratos incluyen técnicas que implican pretratar el sustrato metálico con un recubrimiento de conversión de fosfato y enjuagues que contienen cromo. El uso de tales composiciones que contienen fosfato y/o cromato, sin embargo, imparte preocupaciones ambientales y de salud.

Como resultado, se han desarrollado composiciones de pretratamiento que están libres de cromato y/o fosfato, o que incluyen fosfato a niveles que son suficientemente bajos para evitar los problemas ambientales y de salud planteados por las técnicas de recubrimiento convencionales. Tales composiciones se basan generalmente en mezclas químicas que reaccionan con la superficie del sustrato y se unen a este para formar una capa protectora. Por ejemplo, las composiciones de pretratamiento basadas en un compuesto metálico del Grupo IIIB o IVB recientemente se han vuelto más predominantes. No obstante, la capacidad de resistencia a la corrosión de estas composiciones de pretratamiento ha sido generalmente significativamente inferior a la de los pretratamientos convencionales que contienen fosfato y/o cromo.

Sería conveniente proporcionar métodos de tratamiento de un sustrato metálico que superen al menos algunos de los inconvenientes de la técnica anterior descritos anteriormente, lo que incluye los inconvenientes medioambientales asociados con el uso de cromatos y/o altos niveles de fosfatos. Sería conveniente además proporcionar métodos de tratamiento de un sustrato metálico que imparta propiedades de resistencia a la corrosión que sean equivalentes, o incluso superiores, a las propiedades de resistencia a la corrosión impartidas mediante el uso de recubrimientos de conversión de fosfato convencionales. Sería conveniente además proporcionar sustratos metálicos recubiertos relacionados.

35 Resumen de la invención

En determinadas realizaciones, la presente invención se dirige a un método para preparar y tratar un; sustrato metálico* como se define en la reivindicación 1.

En otros aspectos, la presente invención se dirige a un sustrato metálico recubierto i que comprende: una primera capa superficial tratada que comprende una composición de acondicionamiento que comprende una fuente de fluoruro libre; una segunda capa superficial tratada que comprende una composición de pretratamiento que comprende un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IV depositado sobre al menos una porción de la primera capa superficial tratada; dichas primera y segunda capas superficiales tratadas se obtienen mediante el método de la reivindicación 1, y una composición de recubrimiento depositada sobre al menos una porción de la segunda capa superficial tratada.

Descripción detallada

Para los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además, salvo en los ejemplos operativos, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la descripción y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades que se desea obtener mediante la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

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

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en ese sentido. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos

entre (e incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

5 En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural, y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, aunque "y/o" puede usarse explícitamente en ciertos casos.

Como se usa en la presente descripción, "incluye" y términos similares significa "que incluyen, sin limitación".

10 Los iones metálicos y metales a los que se hace referencia en la presente descripción son los elementos incluidos en el grupo designado de la Tabla Periódica de los Elementos CAS como se muestra, por ejemplo, en Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 15ta edición (2007).

15 Como se usa en la presente descripción, el término "metal del Grupo IIIB y/o IVB" se refiere a un elemento que está en el Grupo IIIB o Grupo IVB de la Tabla Periódica de los Elementos CAS. Cuando corresponda, puede usarse el propio metal. En determinadas realizaciones, se usan compuestos metálicos del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB. Como se usa en la presente descripción, el término "compuesto metálico del Grupo IIIB y/o IVB" se refiere a compuestos que incluyen al menos un elemento que está en el Grupo IIIB o Grupo IVB de la Tabla Periódica de los Elementos CAS.

20 Como se usa en la presente descripción, el término "composición de acondicionamiento" se refiere a una composición que, al entrar en contacto con un sustrato, activa la superficie para mejorar la reacción con las etapas de recubrimiento posteriores, que pueden, en determinadas realizaciones, eliminar las capas de óxido y/o aumentar el área superficial de los sustratos.

25 Como se usa en la presente descripción, el término "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que, al entrar en contacto con un sustrato, reacciona con la superficie del sustrato y la altera químicamente y se une a ella para formar una capa protectora.

30 A menos que se especifique de cualquier otra manera, como se usa en la presente descripción, "sustancialmente libre" significa que un material particular no se añade intencionalmente a una composición y solo está presente en cantidades traza o como una impureza.

35 Como se usa en la presente descripción, el término "completamente libre" significa que una composición no comprende un material particular. Es decir, la composición comprende 0 por ciento en peso de ese material.

40 En determinadas realizaciones, el método para preparar y tratar un sustrato comprende: (a) poner en contacto al menos una porción del sustrato con una composición de acondicionamiento que comprende una fuente de fluoruro libre; y (b) depositar una composición de pretratamiento que comprende un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB sobre al menos una porción del sustrato en contacto con la composición de acondicionamiento.

45 Los sustratos metálicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen los que se usan a menudo en el montaje de carrocerías de automóviles, piezas de automóviles, motocicletas, ruedas, piezas metálicas pequeñas, que incluyen sujetadores, es decir, tuercas, pernos, tornillos, pasadores, clavos, grapas, botones, y similares, estructuras y componentes industriales tales como electrodos, que incluyen lavadoras, secadoras, frigoríficos, estufas, lavavajillas y similares, equipo agrícola, equipo de césped y jardín, unidades de aire acondicionado, unidades de bomba de calor, muebles de jardín y otros artículos. Los ejemplos específicos de sustratos metálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con zinc metálico, compuestos de zinc, o aleaciones de zinc, tales como acero electrolgalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado, y acero chapado con aleación de zinc. Además, pueden usarse sustratos de aleaciones de aluminio, acero chapado con aluminio y acero chapado con aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen cobre y magnesio, así como también aleaciones de estos materiales. Además, el sustrato metálico que se trata mediante los métodos de la presente invención pueden ser un borde cortado de un sustrato que se trata y/o recubre de otro modo sobre el resto de su superficie. El sustrato metálico tratado de acuerdo con los métodos de la presente invención puede tener por ejemplo la forma de una lámina de metal o una pieza fabricada.

55 Poner en contacto el sustrato metálico con la composición de acondicionamiento antes de la deposición de la composición de pretratamiento sobre el sustrato metálico, resulta en una mejor resistencia a la corrosión del sustrato en comparación con sustratos que no han sido acondicionados con la composición de acondicionamiento antes de la deposición de la composición de pretratamiento.

60 En determinadas realizaciones, el sustrato a tratar de acuerdo con los métodos de la presente invención puede limpiarse primero para eliminar grasa, suciedad u otras materias extrañas. Esto a menudo se realiza mediante el empleo de limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tal como los disponibles comercialmente y usados convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales. Los ejemplos de limpiadores alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen Chemkleen 163, Chemkleen 166M/C, Chemkleen 490MX, Chemkleen 2010LP, Chemkleen 166 HP, Chemkleen 166 M, Chemkleen 166 M/Chemkleen 171/11 y UTEC812, cada uno de estos

está disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. Tales limpiadores a menudo van seguidos y/o precedidos por un enjuague con agua.

5 Como se mencionó anteriormente, en determinadas realizaciones, la presente invención comprende: (a) poner en contacto al menos una porción del sustrato con una composición de acondicionamiento que comprende una fuente de fluoruro libre. En determinadas realizaciones, un sustrato desnudo se pone en contacto con la composición de acondicionamiento de la presente invención.

10 A menudo, la composición de acondicionamiento puede comprender un vehículo, a menudo un medio acuoso, de manera que la composición de acondicionamiento está en forma de solución o dispersión de la fuente de fluoruro libre en el vehículo. En estas realizaciones, la solución o dispersión puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de una variedad de técnicas conocidas, tales como inmersión o sumersión, aspersión, aspersión intermitente, inmersión seguida de aspersión, aspersión seguido por recubrimiento por inmersión, con brocha o por laminación. En determinadas realizaciones, la solución o dispersión cuando se aplica al sustrato metálico está a una temperatura que varía de: 10 °C a 93,3 °C (50 a 200 °F), tal como de 23,9 °C a 51,7 °C (75-125 °F).
15 Por ejemplo, el proceso de pretratamiento puede realizarse a temperatura ambiente o del local. El tiempo de contacto a menudo es de 15 segundos a 10 minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

20 En determinadas realizaciones, el pH de la composición de acondicionamiento está por debajo de 7, tal como de 2,5 a 5 en determinadas realizaciones. El pH de la composición de acondicionamiento puede ajustarse mediante la variación de la cantidad de ion fluoruro metálico complejo disuelto presente en la composición. En otras realizaciones, el pH de la composición de acondicionamiento puede ajustarse mediante el uso, por ejemplo, de cualquier ácido o base según sea necesario. En determinadas realizaciones, el pH de la composición de acondicionamiento se mantiene mediante la inclusión de un material básico, que incluye bases solubles en agua y/o dispersables en agua, como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoniaco y/o aminos tales como trietilamina, metiletilamina o combinaciones de las mismas.
25

30 Como se mencionó anteriormente, la composición de acondicionamiento de la presente invención comprende una fuente de fluoruro libre. En determinadas realizaciones, la fuente de fluoruro libre es un ion fluoruro metálico complejo disuelto en el que el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, del Grupo IVA, del Grupo IVB o combinaciones de los mismos. El metal puede proporcionarse en forma iónica, que puede disolverse fácilmente en una composición acuosa a un pH apropiado, como reconocerían los expertos en la técnica. El metal puede proporcionarse mediante la adición de compuestos específicos de los metales, tales como sus ácidos y sales solubles. El ion metálico del ion de fluoruro metálico complejo disuelto es capaz de convertirse en un óxido metálico tras su aplicación a un sustrato metálico. En determinadas realizaciones, la fuente de iones de fluoruro metálico complejo disuelto comprende H₂TiF₆, H₂ZrF₆, H₂HfF₆, H₂SiF₆, H₂GeF₆, H₂SnF₆ o combinaciones de los mismos.
35

40 En otras realizaciones, la fuente de fluoruro libre es un fluoruro; sal seleccionada de fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, fluoruro de circonio, fluoruro de sodio, bifluoruro de sodio, fluoruro de potasio, bifluoruro de potasio.

45 La fuente de fluoruro libre de la composición de acondicionamiento está presente en una cantidad que varía de 10 a 5000 partes por millón ("ppm") de metal, tal como de 100 a 2000 ppm, en base al peso total de todos los ingredientes de la composición de acondicionamiento. La cantidad de fluoruro libre en la composición de acondicionamiento i es de 100 a 2000 ppm.

50 En determinadas realizaciones, la composición de acondicionamiento es compatible con la composición de pretratamiento. Como se usa en la presente descripción, el término "compatible", cuando se usa con respecto a la composición de acondicionamiento, contempla que a medida que se trata un sustrato de acuerdo con los métodos de la presente invención, puede haber un arrastre desde el baño que contiene la composición de acondicionamiento hasta el baño que contiene la composición de pretratamiento y significa que los ingredientes que comprenden la composición de acondicionamiento, y las concentraciones en las que están presentes, no interfieren con la deposición de la película metálica del Grupo IIIB y/o del Grupo IV que tiene una cobertura (peso total de la película) de al menos 10 mg/m², tal como al menos 100 mg/m², sobre el sustrato metálico si se produce tal arrastre. En determinadas realizaciones, la fuente de fluoruro libre que comprende la composición de acondicionamiento es compatible con la composición de pretratamiento, particularmente en realizaciones en las que los niveles de fluoruro se controlan en el baño que contiene la composición de pretratamiento.
55

60 En determinadas realizaciones, la composición de acondicionamiento se formula para reponer la composición de pretratamiento. Como se usa en la presente descripción, el término "reponer", cuando se usa con respecto a la composición de acondicionamiento, contempla que a medida que se trata un sustrato de acuerdo con los métodos de la presente invención, puede haber un arrastre desde el baño que contiene la composición de acondicionamiento hasta el baño que contiene la composición de pretratamiento y significa que los ingredientes que comprenden la composición de acondicionamiento mantienen al menos un ingrediente de la composición de pretratamiento en una concentración deseada si ocurre tal arrastre.
65

En determinadas realizaciones de los métodos de la presente invención, la composición de acondicionamiento comprende una fuente de fluoruro en la que el fluoruro libre está presente en el baño de la composición de acondicionamiento en una cantidad que es compatible con la composición de pretratamiento y/o es suficiente para reponer la composición de fluoruro libre que comprende la composición de pretratamiento.

En determinadas realizaciones, la composición de acondicionamiento de la presente invención está sustancialmente, o en algún caso, completamente libre de oxidantes. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de oxidante en la composición de acondicionamiento, significa que cualquier oxidante está presente en la composición de acondicionamiento en una cantidad de menos de 200 mmol. Como se usa en la presente descripción, el término "completamente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de oxidante en la composición de acondicionamiento, significa que no hay oxidante en la composición de acondicionamiento.

En determinadas realizaciones, la composición de acondicionamiento de la presente invención comprende un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB.

En determinadas realizaciones, el compuesto metálico del Grupo IIIB y/o IVB usado en la composición de acondicionamiento puede ser un compuesto de circonio, titanio, hafnio, itrio, cerio o una mezcla de los mismos. Los compuestos de circonio adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido hexafluorocircónico, sales de metales alcalinos y de amonio de los mismos, carbonato de circonio y amonio, nitrato de circonio, sulfato de circonio, carboxilatos de circonio e hidroxycarboxilatos de circonio tal como ácido hidroflocircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de circonio y amonio, lactato de circonio y amonio, citrato de circonio y amonio y mezclas de los mismos. Los compuestos de titanio adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorotitanico y sus sales. Un compuesto de hafnio adecuado incluye, pero no se limita a, nitrato de hafnio. Un compuesto de itrio adecuado incluye, pero no se limita a, nitrato de itrio. Un compuesto de cerio adecuado incluye, pero no se limita a, nitrato ceroso.

En determinadas realizaciones, el metal del Grupo IIIB y/o IVB está presente en la composición de acondicionamiento en una cantidad de 10 a 4000 ppm de metal, tal como 75 a 200 ppm, en base al peso total de todos los ingredientes en la composición de acondicionamiento. La cantidad de metal del Grupo IIIB y/o IVB en la composición de acondicionamiento puede variar entre los valores citados, incluidos los valores citados.

En determinadas realizaciones, la composición de acondicionamiento de la presente invención puede estar sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de iones fosfato. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de iones fosfato en la composición de acondicionamiento, significa que los iones fosfato no están presentes en la composición en tal medida que los iones fosfato causen una carga en el medio ambiente. Por ejemplo, los iones fosfato pueden estar presentes en la composición de acondicionamiento en una cantidad de menos de 2 ppm. Es decir, los iones fosfato no se usan sustancialmente y se elimina la formación de lodos, tales como fosfato de hierro y fosfato de cinc, formados en el caso de usar un agente de tratamiento a base de fosfato de cinc.

En determinadas realizaciones, la composición de acondicionamiento está sustancialmente, o en algunos casos, completamente libre de cromato. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de cromato en la composición de acondicionamiento, significa que cualquier cromato está presente en la composición de acondicionamiento en una cantidad de menos de 5 ppm. Como se usa en la presente descripción, el término "completamente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de cromato en la composición de acondicionamiento, significa que no hay cromato en absoluto en la composición de acondicionamiento.

Como se mencionó anteriormente, la composición de acondicionamiento de la presente invención se proporciona como una solución y/o dispersión acuosa. En estas realizaciones, la composición de acondicionamiento comprende además agua. Puede usarse agua para diluir la composición de acondicionamiento de la presente invención. Puede estar presente cualquier cantidad apropiada de agua en la composición de acondicionamiento para proporcionar la concentración deseada de otros ingredientes.

Como se mencionó previamente, en determinadas realizaciones, la presente invención comprende: (b) depositar una composición de pretratamiento que comprende un metal del Grupo III B y/o del Grupo IV B sobre al menos una porción del sustrato en contacto con la composición de acondicionamiento. En determinadas realizaciones, el sustrato no se enjuaga entre las etapas (a) y (b). En otras determinadas realizaciones, el sustrato se enjuaga entre las etapas (a) y (b).

A menudo, la composición de pretratamiento puede comprender un vehículo, a menudo un medio acuoso, de manera que la composición está en forma de solución o dispersión de un compuesto metálico del Grupo IIIB o IVB en el vehículo. En estas realizaciones, la solución o dispersión puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de una variedad de técnicas conocidas, tales como inmersión o sumersión, aspersion, aspersion intermitente, inmersión seguida de aspersion, aspersion seguido por recubrimiento por inmersión, con brocha o por laminación. En determinadas realizaciones, la solución o dispersión cuando se aplica al sustrato metálico está a una temperatura que varía de 60 a 185 °F (15 a 85 °C). Por ejemplo, el proceso de pretratamiento puede realizarse en el

ambiente o a temperatura ambiente. El tiempo de contacto a menudo es de 2 segundos a 5 minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

En determinadas realizaciones, el pH de la composición de pretratamiento varía de 1 a 6, tal como de 2 a 5,5. El pH de la composición de pretratamiento puede ajustarse mediante el uso, por ejemplo, de cualquier ácido o base según sea necesario. En determinadas realizaciones, el pH de la solución se mantiene mediante la inclusión de un material básico, que incluye bases solubles en agua y/o dispersables en agua, como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoniaco y/o aminas tal como trietilamina, metiletil amina o mezclas de las mismas.

En determinadas realizaciones, el compuesto metálico del Grupo IIIB y/o IVB usado en la composición de pretratamiento puede ser un compuesto de circonio, titanio, hafnio, itrio, cerio o una mezcla de los mismos. Los compuestos adecuados de circonio incluyen, pero no se limitan a, ácido hexafluorocircónico, sales de amonio y de metales alcalinos de los mismos, carbonato de amonio y circonio, nitrato de circonio, sulfato de circonio, carboxilatos de circonio e hidroxycarboxilatos de circonio, tales como ácido hidrofluorocircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de amonio y circonio, lactato de amonio y circonio, citrato de amonio y circonio, y mezclas de los mismos. Los compuestos de titanio adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorotitánico y sus sales. Un compuesto de hafnio adecuado incluye, pero no se limita a, nitrato de hafnio. Un compuesto de itrio adecuado incluye, pero no se limita a, nitrato de itrio. Un compuesto de cerio adecuado incluye, pero no se limita a, nitrato ceroso.

En determinadas realizaciones, el metal del Grupo IIIB y/o IVB puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 10 a 500 partes por millón ("ppm") de metal, tal como 40 a 250 ppm, en base al peso total de todos de los ingredientes en la composición de pretratamiento. La cantidad de metal del Grupo IIIB y/o IVB en la composición de pretratamiento puede variar entre los valores citados, incluidos los valores citados.

En determinadas realizaciones, las composiciones de pretratamiento también pueden comprender fluoruro libre. La fuente de fluoruro libre en las composiciones de pretratamiento de la presente invención puede variar. Por ejemplo, en algunos casos, el fluoruro libre puede derivar del compuesto metálico del Grupo IIIB y/o IVB usado en la composición de pretratamiento, tal como es el caso, por ejemplo, del ácido hexafluorocircónico. A medida que el metal del Grupo IIIB y/o IVB se deposita sobre el sustrato metálico durante el proceso de pretratamiento, el flúor en el ácido hexafluorocircónico se convertirá en fluoruro libre y el nivel de fluoruro libre en la composición de pretratamiento, si no se controla, aumentará con el tiempo mientras el metal se pretrata con la composición de pretratamiento de la presente invención.

Adicionalmente, la fuente de fluoruro libre en las composiciones de pretratamiento de la presente invención puede incluir un compuesto distinto del compuesto metálico del Grupo IIIB y/o IVB. Los ejemplos no limitantes de tales fuentes incluyen HF, NH₄F, NH₄HF₂, NaF, y NaHF₂. Como se usa en la presente descripción, el término "fluoruro libre" se refiere a iones fluoruro aislados. En determinadas realizaciones, el fluoruro libre está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 5 a 250 ppm, tal como de 25 a 100 ppm, en base al peso total de los ingredientes en la composición de pretratamiento. La cantidad de fluoruro libre en la composición de pretratamiento puede variar entre los valores citados, incluidos los valores citados. En determinadas realizaciones, los iones fluoruro libres pueden estar presentes en la composición de pretratamiento en una relación en peso de iones fluoruro libres con el metal del Grupo IIIB y/o Grupo IV de 40 a 1, en algunos casos 8 a 1.

En determinadas realizaciones, las composiciones de pretratamiento pueden comprender además un metal electropositivo. Como se usa en la presente descripción, el término "metal electropositivo" se refiere a metales que son más electropositivos que el sustrato metálico. Esto significa que, para los fines de la presente invención, el término "metal electropositivo" abarca metales que se oxidan con menos facilidad que el metal del sustrato metálico que se trata. Como apreciarán los expertos en la técnica, la tendencia de un metal a oxidarse se denomina potencial de oxidación, se expresa en voltios y se mide con respecto a un electrodo de hidrógeno estándar, al que se le asigna arbitrariamente un potencial de oxidación de cero. El potencial de oxidación de varios elementos se expone en la tabla más abajo. Un elemento se oxida con menos facilidad que otro elemento si tiene un valor de voltaje, E*, en la siguiente tabla, que es mayor que el del elemento con el que se compara.

Elemento	Reacción de media celda	Voltaje, E*
Potasio	$K^+ + e \rightarrow K$	-2,93
Calcio	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
Sodio	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
Magnesio	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,37
Aluminio	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
Cinc	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
Hierro	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44

5	Níquel	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0,25
	Estaño	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}$	-0,14
	Plomo	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0,13
10	Hidrógeno	$2\text{H}^{+} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	-0,00
	Cobre	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$	0,34
	Mercurio	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}$	0,79
15	Plata	$\text{Ag}^{+} + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0,80
	Oro	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	1,50

20 Por lo tanto, como será evidente, cuando el sustrato metálico comprende uno de los materiales enumerados anteriormente, tales como acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con zinc metálico, compuestos de zinc o aleaciones de zinc, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado, acero chapado con aleación de zinc, aleaciones de aluminio, acero chapado con aluminio, acero chapado con aleación de aluminio, magnesio y aleaciones de magnesio, los metales electropositivos adecuados para su deposición incluyen, por ejemplo, níquel, cobre, plata y oro, así como mezclas de los mismos.

25 En determinadas realizaciones en las que el metal electropositivo comprende cobre, los compuestos tanto solubles como insolubles pueden servir como la fuente de cobre en las composiciones de pretratamiento. Por ejemplo, la fuente de suministro de iones de cobre en la composición de pretratamiento puede ser un compuesto de cobre soluble en agua. Los ejemplos específicos de tales materiales incluyen, pero no se limitan a, cianuro de cobre, cianuro de cobre y potasio, sulfato de cobre, nitrato de cobre, pirofosfato de cobre, tiocianato de cobre, tetrahidrato de etilendiaminotetraacetato de cobre disódico, bromuro de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloruro de cobre, fluoruro de cobre, gluconato de cobre, citrato de cobre, lauroil sarcosinato de cobre, formiato de cobre, acetato de cobre, propionato de cobre, butirato de cobre, lactato de cobre, oxalato de cobre, fitato de cobre, tartrato de cobre, malato de cobre, succinato de cobre, malonato de cobre, maleato de cobre, benzoato de cobre, salicilato de cobre, aspartato de cobre, glutamato de cobre, fumarato de cobre, glicerofosfato de cobre, clorofilina de sodio y cobre, fluorosilicato de cobre, fluoroborato de cobre y yodato de cobre, así como también sales de cobre de ácidos carboxílicos en la serie homóloga de ácido fórmico a ácido decanoico, sales de cobre de ácidos polibásicos en la serie ácido oxálico a ácido subérico y sales de cobre de hidroxicarboxi ácidos licuados, que incluyen los ácidos glicólico, láctico, tartárico, málico y cítrico.

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

45 En determinadas realizaciones, el compuesto de cobre puede añadirse como una sal de complejo de cobre como $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ o Cu-EDTA, que puede estar presente de forma estable en la composición de pretratamiento por sí mismo, pero es posible además formar un complejo de cobre que puede estar presente de forma estable en la composición de pretratamiento mediante combinación de un agente formador de complejos con un compuesto que es difícilmente soluble por sí mismo. Los ejemplos del mismo incluyen un complejo de cianuro de cobre formado por una combinación de CuCN y KCN o una combinación de CuSCN y KSCN o KCN, y un complejo de Cu-EDTA formado por una combinación de CuSC_4 y EDTA·2Na.

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

60 En determinadas realizaciones, el metal electropositivo está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de menos de 500 ppm, tal como 5 o 150 ppm a 10 o 50 ppm, en base al peso total de todos los ingredientes en la composición de pretratamiento. La cantidad de metal electropositivo en la composición de pretratamiento puede variar entre los valores citados, incluidos los valores citados.

65 En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento puede comprender además molibdeno. En determinadas realizaciones, la fuente de molibdeno usada en la composición de pretratamiento puede estar en forma

- de sal, que incluye molibdato de sodio, molibdato de calcio, molibdato de potasio, molibdato de amonio, cloruro de molibdeno, acetato de molibdeno, sulfamato de molibdeno, formiato de molibdeno o lactato de molibdeno. En determinadas realizaciones, la inclusión de molibdeno en la composición de pretratamiento puede resultar en una resistencia a la corrosión mejorada del acero y sustratos de acero. En determinadas realizaciones, el molibdeno puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 5 a 500 ppm, tal como de 5 a 150 ppm, en base al peso total de los ingredientes en la composición de pretratamiento. La cantidad de molibdeno en la composición de pretratamiento puede variar entre los valores citados, incluidos los valores citados. En determinadas realizaciones, la relación molar del metal del Grupo IIIB y/o IVB al molibdeno está entre 100:1 y 1:10, por ejemplo, entre 30:1 y 11.
- En determinadas realizaciones, las composiciones de pretratamiento pueden comprender además litio. En determinadas realizaciones, la fuente de litio usada en la composición de pretratamiento puede estar en forma de una sal, que incluye nitrato de litio, sulfato de litio, fluoruro de litio, cloruro de litio, hidróxido de litio, carbonato de litio y yoduro de litio. En determinadas realizaciones, el litio puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 5 a 500 ppm, tal como de 25 a 125 ppm, en base al peso total de los ingredientes en la composición de pretratamiento. En determinadas realizaciones, el litio puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de menos de 200 ppm. La cantidad de litio en la composición de pretratamiento puede variar entre los valores citados, incluidos los valores citados.
- En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de iones fosfato. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de iones fosfato en la composición de pretratamiento, significa que los iones fosfato no están presentes en la composición en tal medida que los iones fosfato causen una carga en el medio ambiente. Por ejemplo, los iones fosfato pueden estar presentes en la composición de pretratamiento en una cantidad traza de menos de 10 ppm. Es decir, los iones fosfato no se usan sustancialmente y se elimina la formación de lodos, tales como fosfato de hierro y fosfato de cinc, formados en el caso de usar un agente de tratamiento a base de fosfato de cinc.
- En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento puede incluir además una fuente de iones fosfato. Por ejemplo, pueden añadirse iones fosfato en una cantidad superior a 10 ppm hasta 100 ppm, tal como por ejemplo de 20 ppm a 40 ppm o por ejemplo 30 ppm.
- En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de iones cromato. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de cromato en la composición de pretratamiento, significa que cualquier cromato está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad traza de menos de 5 ppm. Como se usa en la presente descripción, el término "completamente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de cromato en la composición de pretratamiento, significa que no hay cromato en la composición de pretratamiento en absoluto.
- En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento puede comprender un aglutinante resinoso. Las resinas adecuadas incluyen productos de reacción de una o más alcanolaminas y un material con función epoxi que contiene al menos dos grupos epoxi, tales como los que se divulgan en la patente de Estados Unidos núm. 5 653823. En algunos casos, tales resinas contienen funcionalidad beta hidroxí éster, imida o sulfuro, incorporada mediante el uso de ácido dimetilolpropiónico, ftalimida o mercaptoglicerina como reactivo adicional en la preparación de la resina. Alternativamente, el producto de reacción es el del diglicidil éter de bisfenol A (disponible comercialmente en Shell Chemical Company como EPON 880), ácido dimetilol propiónico y dietanolamina en una relación molar de 0,6 a 5,0:0,05 a 5,5:1. Otros aglutinantes resinosos adecuados incluyen ácidos poliacrílicos solubles en agua y dispersables en agua como se divulga en las patentes de Estados Unidos núm. 3 912 548 y 5 328 525; resinas de fenol-formaldehído como se divulga en la patente de Estados Unidos núm. 5 662 746; poliamidas solubles en agua tales como las que se divulgan en el documento WO 95/33869; copolímeros de ácido maleico o acrílico con éter alílico como se divulga en la solicitud de patente canadiense 2 087 352; y resinas solubles y dispersables en agua que incluyen resinas epoxi, aminoplastos, resinas de fenol-formaldehído, taninos y polivinil fenoles como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 5 449 415.
- En estas realizaciones de la presente invención, el aglutinante resinoso a menudo puede estar presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 0,005 por ciento a 30 por ciento en peso, tal como de 0,5 a 3 por ciento en peso, en base al peso total de los ingredientes en el composición.
- En otras realizaciones, sin embargo, la composición de pretratamiento puede estar sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de cualquier aglutinante resinoso. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento, significa que cualquier aglutinante resinoso está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad traza de menos de 0,005 por ciento en peso. Como se usa en la presente descripción, el término "completamente libre" significa que no hay ningún aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento en absoluto.

La composición de pretratamiento puede contener opcionalmente otros materiales tales como tensioactivos no iónicos y auxiliares usados convencionalmente en la técnica del pretratamiento. En un medio acuoso, pueden estar presentes disolventes orgánicos dispersables en agua, por ejemplo, alcoholes con hasta aproximadamente 8 átomos de carbono tales como metanol, isopropanol y similares; o éteres de glicol tales como los éteres monoalquílicos de etilenglicol, dietilenglicol o propilenglicol, y similares. Cuando están presentes, los disolventes orgánicos dispersables en agua se usan, típicamente, en cantidades de hasta aproximadamente diez por ciento en volumen, en base al volumen total de medio acuoso.

Otros materiales opcionales incluyen tensioactivos que funcionan como antiespumantes o agentes humectantes del sustrato. Pueden usarse tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfotéricos y/o no iónicos. Los tensioactivos antiespumantes a menudo están presentes a niveles de hasta 1 por ciento en peso, tal como hasta 0,1 por ciento en peso, y los agentes humectantes a menudo están presentes a niveles de hasta 2 por ciento, tal como hasta 0,5 por ciento en peso, en base al peso total de la composición de pretratamiento.

En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento puede comprender además un silano, tal como, por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo amino, un hidrolizado del mismo, o un polímero del mismo, como se describe en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2004/0163736A1 a, cuya parte citada se incorpora en la presente descripción como referencia. En otras realizaciones de la presente invención, sin embargo, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de cualquier agente de acoplamiento de silano que contenga grupos amino. Como se usa en la presente descripción, el término "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de agente de acoplamiento de silano que contiene grupos amino en la composición de pretratamiento, significa que cualquier agente de acoplamiento de silano que contiene grupos amino, hidrolizado del mismo o polímero del mismo que esté presente en la composición de pretratamiento está presente en una cantidad traza de menos de 5 ppm. Como se usa en la presente descripción, el término "completamente libre" significa que no hay ningún agente de acoplamiento de silano que contiene grupos amino, hidrolizado del mismo o polímero del mismo en la composición de pretratamiento en absoluto.

En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento puede comprender además un acelerador de reacción, tal como iones nitrito, compuestos que contienen grupos nitro, sulfato de hidroxilamina, iones persulfato, iones sulfito, iones hiposulfito, peróxidos, iones hierro (III), compuestos de hierro, ácido cítrico, iones bromato, iones perclorato, iones clorato, iones clorito, así como también, ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sales de los mismos. Se describen ejemplos específicos de materiales adecuados y sus cantidades en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 2004/0163736 A1 a cuya parte citada se incorpora en la presente descripción como referencia.

En determinadas realizaciones, la cobertura de película del residuo de la composición de recubrimiento de pretratamiento generalmente varía de 1 a 1000 miligramos por metro cuadrado (mg/m²), por ejemplo, de 10 a 400 mg/m². En determinadas realizaciones, el grosor del recubrimiento de pretratamiento puede ser inferior a 1 micrómetro, por ejemplo, de 1 a 500 nanómetros, o de 10 a 300 nanómetros. Después del contacto con la solución de pretratamiento, el sustrato opcionalmente puede enjuagarse con agua y secarse. En determinadas realizaciones, el sustrato puede secarse durante 0,5 a 30 minutos en un horno a una temperatura de 15 a 200 °C (60 a 400 °F), tal como durante 10 minutos a 21 °C (70 °F).

Opcionalmente, después de la etapa de pretratamiento, el sustrato puede ponerse en contacto con una solución de post enjuague. Las soluciones de post enjuague, en general, utilizan determinados iones metálicos solubilizados u otros materiales inorgánicos (tal como fosfatos o fluoruros simples o complejos) para mejorar la protección contra la corrosión de sustratos metálicos pretratados. Estas soluciones de post enjuague pueden ser soluciones de post enjuague que contengan cromo o no contengan cromo. Las soluciones de post enjuague que no contienen cromo adecuadas que pueden utilizarse en la presente invención se divulgan en las patentes de Estados Unidos núm. 5 653 823; 5 209 788; y 5 149 382; todas cedidas a PPG Industries, Inc. y se incorporan en la presente descripción como referencia. Adicionalmente, pueden utilizarse además materiales orgánicos (resinosos o de otro tipo) tales como epoxis fosfatizados, polímeros que contienen ácido carboxílico solubilizados por bases, interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de hidroxilalquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados y resinas que contienen grupos de sales de amina (tales como productos de reacción solubilizados con ácidos de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias) solos o en combinación con iones metálicos solubilizados y/u otros materiales inorgánicos. Después del post enjuague opcional (cuando se utiliza), el sustrato puede enjuagarse con agua antes del procesamiento posterior.

En determinadas realizaciones, el método de la presente invención comprende además depositar una composición de recubrimiento sobre al menos una porción del sustrato en contacto con la composición de pretratamiento.

En determinadas realizaciones de los métodos de la presente invención, después de que el sustrato se pone en contacto con la composición de pretratamiento, puede ponerse en contacto con una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película. Puede usarse cualquier técnica adecuada para poner en contacto el sustrato con dicha composición de recubrimiento, que incluye, por ejemplo, recubrimiento con brocha, por inmersión, por fluido, por aspersión y similares. Sin embargo, en determinadas realizaciones, como se describe con más detalle

más abajo, tal contacto comprende una etapa de electrodeposición en la que una composición electrodeponible se deposita sobre el sustrato metálico mediante electrodeposición. En otras determinadas realizaciones, como se describe con más detalle más abajo, tal contacto comprende una etapa de recubrimiento en polvo. En otras determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento puede ser una composición de recubrimiento líquida.

5 Como se usa en la presente descripción, el término "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua autoportante sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato al eliminar cualquier diluyente o vehículo presente en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o temperatura elevada. Las resinas formadoras de película convencionales que pueden usarse incluyen, sin limitación, las que se usan típicamente
10 en composiciones de recubrimiento OEM de automóviles, composiciones de recubrimiento de acabado de automóviles, composiciones de recubrimiento industrial, composiciones de recubrimiento arquitectónico, composiciones de recubrimiento de bobinas y composiciones de recubrimiento aeroespacial, entre otras.

15 En determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento comprende una resina formadora de película termoendurecible. Como se usa en la presente descripción, los términos "termoendurecible" se refiere a resinas que se "solidifican" irreversiblemente tras el curado o la reticulación, en las que las cadenas de polímeros de los componentes poliméricos están unidas por enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia usualmente con una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición a menudo inducida, por ejemplo, por calor o radiación. Las reacciones de curado o reticulación pueden llevarse a cabo, además, en condiciones ambientales. Una vez curada o
20 reticulada, una resina termoendurecible no se fundirá con la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de recubrimiento comprende una resina termoplástica formadora de película. Como se usa en la presente descripción, el término "termoplástico" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no se unen por enlaces covalentes y, por lo tanto, pueden experimentar flujo líquido al calentarse y son solubles en disolventes.

25 Como se indicó anteriormente, en determinadas realizaciones, el sustrato se pone en contacto con una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película mediante una etapa de electrorrecubrimiento en la que se deposita una composición electrodeponible sobre el sustrato metálico mediante electrodeposición. En el proceso de electrodeposición, el sustrato metálico que se trata, que sirve como electrodo, y un contraelectrodo eléctricamente conductor se ponen en contacto con una composición iónica electrodeponible. Tras el paso de una corriente eléctrica entre el electrodo y el contraelectrodo mientras están en contacto con la composición electrodeponible, se depositará una película adherente de la composición electrodeponible de una manera
30 sustancialmente continua sobre el sustrato metálico.

35 La electrodeposición generalmente se lleva a cabo a un voltaje constante en el intervalo de 1 voltio a varios miles de voltios, típicamente entre 50 y 500 voltios. La densidad de corriente está usualmente entre 1,0 amperios y 15 amperios por pie cuadrado (10,8 a 161,5 amperios por metro cuadrado) y tiende a disminuir rápidamente durante el proceso de electrodeposición, lo que indica la formación de una película autoaislante continua.

40 La composición electrodeponible utilizada en determinadas realizaciones de la presente invención a menudo comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso en el que la fase resinosa comprende: (a) una resina electrodeponible iónica que contiene un grupo de hidrógeno activo, y (b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos de hidrógeno activo de (a).

45 En determinadas realizaciones, las composiciones electrodeponibles utilizadas en determinadas realizaciones de la presente invención contienen, como polímero principal formador de película, una resina electrodeponible iónica, a menudo catiónica, que contiene hidrógeno activo. Se conoce una amplia variedad de resinas formadoras de película electrodeponibles y pueden usarse en la presente invención siempre que los polímeros sean "dispersables en agua", es decir, adaptados para solubilizarse, dispersarse o emulsionarse en agua. El polímero dispersable en agua es de naturaleza iónica, es decir, el polímero contendrá grupos funcionales aniónicos para impartir una carga negativa o,
50 como se prefiere a menudo, grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

Los ejemplos de resinas formadoras de películas adecuadas para su uso en composiciones aniónicas electrodeponibles son polímeros que contienen un grupo de ácido carboxílico, solubilizados en una base, tales como
55 el producto de reacción o aducto de un aceite de secado o un éster de ácido graso semiseco con un ácido o anhídrido dicarboxílico; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido insaturado o anhídrido y cualesquiera materiales modificadores insaturados adicionales que reaccionan adicionalmente con poliol. Son adecuados además los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de ésteres hidroxialquílicos de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Aun otra resina formadora de
60 película electrodeponible adecuada comprende un vehículo alquídico-aminoplástico, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina de amina-aldehído. Aun otra composición de resina electrodeponible aniónica comprende ésteres mixtos de un poliol resinoso, tal como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 3 749 657 en la col. 9, líneas 1 a 75 y col. 10, línea 1 a 13, cuya porción citada se incorpora en la presente descripción como referencia. Pueden usarse además otros polímeros con funcionalidad ácida, tales como poliepóxido fosfatizado
65 o polímeros acrílicos fosfatizados que son conocidos por los expertos en la técnica.

Como se mencionó anteriormente, a menudo es conveniente que la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo (a) sea catiónica y capaz de depositarse sobre un cátodo. Los ejemplos de tales resinas formadoras de película catiónicas incluyen resinas que contienen grupos de sal de amina, tales como los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos núms. 3 663 389; 3 984 299; 3 947 338; y 3 947 339. A menudo, estas resinas que contienen grupos de sal amina se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede bloquearse completamente, como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 3 984 299, o el isocianato puede bloquearse parcialmente y reaccionar con la cadena principal de la resina, tal como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 3 947 338. Además, las composiciones de un componente como se describen en la patente de Estados Unidos núm. 4 134 866 y el documento DE-OS núm. 2 707 405 pueden usarse como resina formadora de película. Además de los productos de reacción de epoxi-amina, las resinas formadoras de película pueden seleccionarse además de resinas acrílicas catiónicas, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos núms. 3 455 806 y 3 928 157.

Además de las resinas que contienen un grupo de sal de amina, pueden emplearse además resinas que contienen un grupo de sal de amonio cuaternario, tales como las que se forman a partir de la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria como se describe en las patentes de Estados Unidos núms. 3 962 165; 3 975 346; y 4 001 101. Los ejemplos de otras resinas catiónicas son resinas que contienen grupos de sal de sulfonio ternario y resinas que contienen grupos de sal de fosfonio cuaternario, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos núms. 3 793 278 y 3 984 922, respectivamente. Además, pueden usarse resinas formadoras de película que se curan mediante transesterificación, como se describe en la solicitud europea núm. 12463. Además, pueden usarse composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich, tales como las descritas en la Patente de Estados Unidos núm. 4 134 932.

En determinadas realizaciones, las resinas presentes en la composición electrodepositable son resinas cargadas positivamente que contienen grupos amina primaria y/o secundaria, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos núms. 3 663 389; 3 947 339; y 4 116 900. En la patente de Estados Unidos núm. 3 947 339, se hace reaccionar un derivado de policetimina de una poliamina, tal como dietilentriamina o trietilentetraamina, con un poliepóxido. Cuando el producto de reacción se neutraliza con ácido y se dispersa en agua, se generan grupos de amina primaria libres. Además, se forman productos equivalentes cuando el poliepóxido se hace reaccionar con poliaminas en exceso, tales como dietilentriamina y trietilentetraamina, y la poliamina en exceso se separa al vacío de la mezcla de reacción, como se describe en las patentes de Estados Unidos núms. 3 663 389 y 4 116 900.

En determinadas realizaciones, la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo está presente en la composición electrodepositable en una cantidad de 1 a 60 por ciento en peso, tal como de 5 a 25 por ciento en peso, en base al peso total del baño de electrodeposición.

Como se indicó, la fase resinosa de la composición electrodepositable a menudo comprende también un agente de curado adaptado para hacer reaccionar con los grupos de hidrógeno activo de la resina electrodepositable iónica. Por ejemplo, tanto el poliisocianato orgánico bloqueado como los agentes de curado de aminoplasto son adecuados para su uso en la presente invención, aunque a menudo se prefieren los isocianatos bloqueados para la electrodeposición catódica.

Las resinas aminoplásticas, que a menudo son el agente de curado preferido para la electrodeposición aniónica, son los productos de condensación de aminas o amidas con aldehídos. Los ejemplos de amina o amidas adecuadas son melamina, benzoguanamina, urea y compuestos similares. Generalmente, el aldehído empleado es formaldehído, aunque los productos pueden prepararse a partir de otros aldehídos, como acetaldehído y furfural. Los productos de condensación contienen grupos metilol o grupos alquilol similares en función del aldehído particular empleado. A menudo, estos grupos metilol se eterifican por reacción con un alcohol, como un alcohol monohídrico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, como metanol, etanol, isopropanol y n-butanol. Las resinas aminoplásticas están disponibles comercialmente en American Cyanamid Co. bajo la marca comercial CYMEL y en Monsanto Chemical Co. bajo la marca comercial RESIMENE.

Los agentes de curado de aminoplasto se utilizan a menudo junto con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de 5 por ciento a 60 por ciento en peso, tal como de 20 a 40 por ciento en peso, los porcentajes en base al peso total de los sólidos de la resina en la composición electrodepositable. Como se indicó, los poliisocianatos orgánicos bloqueados se usan a menudo como agente de curado en composiciones de electrodeposición catódica. Los poliisocianatos pueden bloquearse completamente como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 3 984 299 en la col. 1, líneas 1 a 68, col. 2 y col. 3, líneas 1 a 15, o se bloquean parcialmente y se hacen reaccionar con la cadena principal de polímeros como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 3 947 338 en la col. 2, líneas 65 a 68, col. 3 y col. 4, líneas 1 a 30, cuyas porciones citadas se incorporan en la presente descripción como referencia. Por "bloqueado" se entiende que los grupos isocianato se hicieron reaccionar con un compuesto de manera que el grupo isocianato bloqueado resultante es estable para los hidrógenos activos a temperatura ambiente pero reactivo con los hidrógenos activos en el polímero formador de película a temperaturas elevadas, usualmente entre 90 °C y 200 °C.

- Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, que incluyen poliisocianatos cicloalifáticos y los ejemplos representativos incluyen difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), 2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), que incluyen mezclas de los mismos, p-fenilén diisocianato, tetrametileno y hexametilendiisocianatos, dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato, isoforona diisocianato, mezclas de fenilmetano-4,4'-diisocianato y polimetilén polifenilisocianato. Pueden usarse poliisocianatos superiores, tales como triisocianatos. Un ejemplo incluiría trifenilmetano-4,4',4"- triisocianato. Pueden usarse además prepolímeros de isocianato () con polioles tales como neopentilglicol y trimetilolpropano y con polioles poliméricos tales como dioles y trioles de policaprolactona (relación de equivalentes NCO/OH mayor que 1).
- Los agentes de curado de poliisocianato se utilizan típicamente junto con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de 5 por ciento a 60 por ciento en peso, tal como de 20 por ciento a 50 por ciento en peso, los porcentajes en base al peso total de los sólidos de la resina en la composición electrodepositable.
- En determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película también comprende itrio. En determinadas realizaciones, el itrio está presente en tales composiciones en una cantidad de 10 a 10 000 ppm, tal como no más de 5000 ppm y, en algunos casos, no más de 1000 ppm de itrio total (medido como itrio elemental). Los compuestos de itrio tanto solubles como insolubles pueden servir como fuente de itrio. Los ejemplos de fuentes de itrio adecuadas para su uso en composiciones de recubrimiento electrodepositables sin plomo son sales de itrio orgánicas e inorgánicas solubles tales como acetato de itrio, cloruro de itrio, formiato de itrio, carbonato de itrio, sulfamato de itrio, lactato de itrio y nitrato de itrio. Cuando se va a añadir el itrio a un baño de electrorrecubrimiento como una solución acuosa, el nitrato de itrio, un compuesto de itrio fácilmente disponible, es una fuente de itrio preferida. Otros compuestos de itrio adecuados para su uso en composiciones electrodepositables son compuestos de itrio orgánicos e inorgánicos tales como óxido de itrio, bromuro de itrio, hidróxido de itrio, molibdato de itrio, sulfato de itrio, silicato de itrio y oxalato de itrio. Pueden usarse además complejos de organoitrio e itrio metálico. Cuando el itrio se va a incorporar en un baño de electrorrecubrimiento como un componente en la pasta de pigmento, el óxido de itrio es a menudo la fuente preferida de itrio.
- Las composiciones electrodepositables descritas en la presente descripción se encuentran en forma de dispersión acuosa. Se cree que el término "dispersión" es un sistema resinoso transparente, translúcido u opaco de dos fases en el que la resina está en la fase dispersa y el agua en la fase continua. El tamaño promedio de partícula de la fase resinosa es generalmente de menos de 1,0 y usualmente de menos de 0,5 micrómetros, a menudo de menos de 0,15 micrómetros.
- La concentración de la fase resinosa en el medio acuoso es a menudo de al menos 1 por ciento en peso, tal como de 2 a 60 por ciento en peso, en base al peso total de la dispersión acuosa. Cuando tales composiciones están en forma de concentrados de resina, generalmente tienen un contenido de sólidos de resina de 20 a 60 por ciento en peso en base al peso de la dispersión acuosa.
- Las composiciones electrodepositables descritas en la presente descripción a menudo se suministran como dos componentes: (1) una alimentación de resina transparente, que incluye generalmente la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo, es decir, el polímero formador de película principal, el agente de curado y cualquier componente adicional no pigmentado, dispersable en agua; y (2) una pasta de pigmento, que generalmente incluye uno o más colorantes (descritos más abajo), una resina de trituración dispersable en agua que puede ser igual o diferente del polímero formador de película principal y, opcionalmente, aditivos tales como humectantes o auxiliares de dispersión. Los componentes del baño de electrodeposición (1) y (2) se dispersan en un medio acuoso que comprende agua y, usualmente, disolventes de coalescencia.
- Como se mencionó anteriormente, además de agua, el medio acuoso puede contener un disolvente de coalescencia. Los disolventes de coalescencia útiles son a menudo hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. Los disolventes de coalescencia preferidos son a menudo alcoholes, polioles y cetonas. Los disolventes de coalescencia específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno y propilenglicol y los monoetil, monobutil y monohexil éteres de etilenglicol. La cantidad de disolvente de coalescencia está generalmente entre 0,01 y 25 por ciento, tal como entre 0,05 y 5 por ciento en peso en base al peso total del medio acuoso.
- Como se mencionó anteriormente, en otras determinadas realizaciones, después de que el sustrato se pone en contacto con la composición de pretratamiento, este después puede ponerse en contacto con una composición de recubrimiento en polvo. Como se usa en la presente descripción, "composición de recubrimiento en polvo" se refiere a una composición de recubrimiento que está completamente libre de agua y/o disolvente. Por consiguiente, la composición de recubrimiento en polvo divulgada en la presente descripción no es sinónimo de composiciones de recubrimiento a base de agua y/o disolventes conocidas en la técnica.
- En determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento en polvo comprende (a) un polímero formador de película que tiene un grupo funcional reactivo; y (b) un agente de curado reactivo con el grupo funcional. Los ejemplos de composiciones de recubrimiento en polvo que pueden usarse en la presente invención incluyen la línea ENVIROCRON de composiciones de recubrimiento en polvo (disponible comercialmente en PPG Industries, Inc.) así

como también las composiciones de recubrimiento en polvo descritas en las patentes de Estados Unidos núms. 7 470 752, 7 432 333, y 6 797 387.

5 Los polímeros formadores de película adecuados que pueden usarse en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención comprenden un (poli)éster (por ejemplo, isocianurato de poliéster de triglicidilo), un (poli)uretano, un isocianurato, una (poli)urea, un (poli)epoxi, un anhídrido, un acrílico, un (poli)éter, un (poli)sulfuro, una (poli)amina, una (poli)amida, (poli)cloruro de vinilo, (poli)olefina, fluoruro de (poli)vinilideno, o combinaciones de los mismos.

10 En determinadas realizaciones, el grupo funcional reactivo del polímero formador de película de la composición de recubrimiento en polvo comprende hidroxilo, carboxilo, isocianato (incluido el (poli)isocianato bloqueado), amina primaria, amina secundaria, amida, carbamato, urea, uretano, vinilo, éster insaturado, maleimida, fumarato, anhídrido, hidroxil alquilamida, epoxi o combinaciones de los mismos.

15 Los agentes de curado adecuados (agentes de reticulación) que pueden usarse en la composición de recubrimiento en polvo de la presente invención comprenden una resina aminoplástica, un poliisocianato, un poliisocianato bloqueado, un poliepóxido, un poliácido, un poliol o combinaciones de los mismos.

20 En determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento en polvo, cuando se cura, es un recubrimiento de bajo brillo. Como se usa en la presente descripción, "bajo brillo" significa un valor de menos de 15 a 60° cuando se mide con un medidor de brillo BYK-Gardner (disponible en BYK-Gardner Estados Unidos).

25 Como se mencionó anteriormente, en determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento puede ser una composición de recubrimiento líquida. Como se usa en la presente descripción, "composición de recubrimiento líquida" se refiere a una composición de recubrimiento que contiene una porción de agua y/o disolvente. Por consiguiente, la composición de recubrimiento líquida divulgada en la presente descripción es sinónimo de composiciones de recubrimiento a base de agua y/o disolventes conocidas en la técnica.

30 En determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento líquida comprende (a) un polímero formador de película que tiene un grupo funcional reactivo; y (b) un agente de curado reactivo con el grupo funcional. En otras realizaciones, el recubrimiento líquido puede contener un polímero formador de película que puede reaccionar con el oxígeno del aire o fusionarse en una película con la evaporación del agua y/o disolventes. Estos mecanismos de formación de película pueden requerir o acelerarse mediante la aplicación de calor o algún tipo de radiación como la ultravioleta o infrarroja. Los ejemplos de composiciones de recubrimiento líquidas que pueden usarse en la presente invención incluyen la línea SPECTRACRON® de composiciones de recubrimiento a base de disolvente, la línea AQUACRON® de composiciones de recubrimiento a base de agua y la línea RAYCRON® de recubrimientos curados con UV (todos disponibles comercialmente de PPG Industries, Inc.).

35 Los polímeros formadores de película adecuados que pueden usarse en la composición de recubrimiento líquida de la presente invención pueden comprender un (poli)éster, un alquido, un (poli)uretano, un isocianurato, una (poli)urea, un (poli)epoxi, un anhídrido, un acrílico, un (poli)éter, un (poli)sulfuro, una (poli)amina, una (poli)amida, cloruro de (poli)vinilo, (poli)olefina, fluoruro de (poli)vinilideno, (poli)siloxano, o combinaciones de los mismos.

40 En determinadas realizaciones, el grupo funcional reactivo del polímero formador de película de la composición de recubrimiento líquida puede comprender hidroxilo, carboxilo, isocianato (incluido (poli)isocianato bloqueado), amina primaria, amina secundaria, amida, carbamato, urea, uretano, vinilo, éster insaturado, maleimida, fumarato, anhídrido, hidroxil alquilamida, epoxi o combinaciones de los mismos.

45 Los agentes de curado adecuados (agentes de reticulación) que pueden usarse en la composición de recubrimiento líquida de la presente invención pueden comprender una resina aminoplástica, un poliisocianato, un poliisocianato bloqueado, un poliepóxido, un poliácido, un poliol o combinaciones de los mismos.

50 Adicionalmente, puede incluirse un colorante y, si se desea, varios aditivos tales como tensioactivos, agentes humectantes o catalizador en la composición de recubrimiento (electrodepositable, en polvo o líquida) que comprende una resina formadora de película. Como se usa en la presente descripción, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse a la composición en cualquier forma adecuada, como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

55 Los colorantes ilustrativos incluyen pigmentos, tintes y tintas, tales como los usados en la industria de la pintura y/o enumerados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable bajo las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse mediante el uso de un vehículo de trituración tal como un vehículo para triturar acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la técnica.

65

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento bruto de dioxazina de carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (lagos), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, 5 tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de carbón y sus mezclas. Los términos "pigmento" y "carga de color" pueden usarse indistintamente.

Los colorantes ilustrativos incluyen, pero no se limitan a, aquellos que son de base disolvente y/o acuosa tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Las tintas ilustrativas incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos a base de agua o miscibles con agua, como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente por Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponible comercialmente por la división Accurate Dispersions de Eastman Chemicals, Inc.

Como indicó anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorante que producen un color visible y/o opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que 20 tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse mediante la molienda de los pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas ilustrativas y los métodos para fabricarlas se identifican en la patente de Estados Unidos núm. 6 875 800 B2, que se incorpora en la presente descripción como referencia. Las dispersiones de nanopartículas también pueden producirse por cristalización, 25 precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de nanopartículas dentro del recubrimiento, puede usarse una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Como se usa en la presente descripción, una "dispersión de nanopartículas recubiertas de resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Los ejemplos de dispersiones de 30 nanopartículas recubiertas de resina y los métodos para fabricarlas se identifican en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la solicitud provisional de Estados Unidos núm. 60/482,167 presentada el 24 de junio de 2003 y la solicitud de patente de Estados Unidos núm. de serie 11/337,062, presentada el 20 de enero de 2006, las cuales se incorporan también en la presente descripción como referencia.

Los ejemplos de composiciones de efectos especiales que pueden usarse incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, perlado, brillo metálico, fosforescencia, 40 fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tal como la opacidad o la textura. En determinadas realizaciones, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del recubrimiento cambia cuando el recubrimiento se observa desde diferentes ángulos. Los ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en la patente de Estados Unidos núm. 6 894 086, incorporada en la presente descripción como referencia. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de 45 cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia resulte de un diferencial de índice de refracción dentro del material y no debido al índice de refracción diferencial entre la superficie del material y el aire.

En determinadas realizaciones, puede usarse una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altera 50 reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles pueden activarse por exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En determinadas 55 realizaciones, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio completo de color puede aparecer dentro de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Los ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen tintes fotocromáticos.

En determinadas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática pueden asociarse con y/o 60 al menos unirse parcialmente, tal como por enlace covalente, a un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia de algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible puede migrar hacia fuera del recubrimiento y cristalizarse en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocromática asociada con y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con determinadas realizaciones de la presente invención, tienen una migración mínima hacia fuera del recubrimiento. 65 Los ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y métodos para fabricarlas se

identifican en la solicitud de Estados Unidos núm. de serie 10/892,919 presentada el 16 de julio de 2004, incorporada en la presente descripción como referencia.

5 En general, los pigmentos pueden presentarse en la composición de recubrimiento en cualquier cantidad suficiente para impartir la propiedad, efecto visual y/o de color deseados. El colorante puede comprender de 1 a 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como de 3 al 40 por ciento en peso o de 5 al 35 por ciento en peso, con un por ciento en peso en base al peso total de las composiciones.

10 Después de la deposición, el recubrimiento se calienta a menudo para curar la composición depositada. La operación de calentamiento o curado se lleva a cabo a menudo a una temperatura en el intervalo de 120 a 250 °C, tal como de 120 a 190 °C, durante un período de tiempo que varía de 10 a 60 minutos. En determinadas realizaciones, el grosor de la película resultante es de 10 a 50 micrómetros.

15 Como se ha indicado a lo largo de la descripción anterior, los métodos y sustratos recubiertos de la presente invención no incluyen, en determinadas realizaciones, la deposición de un fosfato cristalino, tal como fosfato de zinc, o un cromato. Como resultado, pueden evitarse los inconvenientes medioambientales asociados con tales materiales. No obstante, se ha demostrado que los métodos de la presente invención proporcionan sustratos recubiertos que son, al menos en algunos casos, resistentes a la corrosión a un nivel comparable, en algunos casos incluso superior, a los métodos en los que se usan tales materiales.

20 Los siguientes ejemplos ilustran la invención, los que no deben considerarse como limitantes de la invención hasta sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como también a lo largo de la descripción, son en peso, a menos que se especifique de cualquier otra manera.

25 **EJEMPLOS**

Ejemplo 1

30 Los paneles de prueba se limpiaron por aspersion durante 1-2 minutos en un limpiador alcalino 2010LP (disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) seguido del enjuague experimental. Los paneles se enjuagaron con agua desionizada y después se pusieron en contacto con el enjuague acondicionador experimental (aspersion o inmersión), preparado como se describe más abajo. Después del enjuague de acondicionamiento experimental, los paneles se pretrataron en Zircobond (una composición de pretratamiento a base de circonio disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio). Se usó tampón Chemfil (un tampón alcalino disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) para ajustar el pH y se usó bifluoruro de amonio para ajustar el nivel de fluoruro de la composición de pretratamiento. Los paneles pretratados se secaron con aire caliente y se electrorecubrieron con ED7000P (un electrorecubrimiento catódico que contiene 509 g de E6433, 86 g de E6434P y 404 g de agua y que está disponible comercialmente en PPG Industries) y se hornearon durante 25 minutos en un horno a 177 °C (350 °F). Los paneles se expusieron a la prueba de corrosión cíclica GM GMW14872. Se prepararon además paneles de prueba estándar mediante el uso de 2 minutos de limpieza por aspersion de limpiador alcalino CK2010LP y se enjuagaron con agua desionizada, seguido de Zircobond y electrorrecubrimiento ED7000P.

45 Se prepararon enjuagues de acondicionamiento experimentales como se describe en la Tabla 1 mediante adición de ácido hexafluorocircónico a agua DI. Se usaron Chemfos AFL y tampón Chemfil para ajustar el fluoruro libre y el pH, respectivamente.

Tabla 1. Protocolos de Tratamiento

Limpiador	Enjuague de acondicionamiento	Composición de Pretratamiento	pH del Enjuague	Temp. del Enjuague (°F) ⁽¹⁾	Fluoruro libre en el enjuague (ppm)	Circonio en el enjuague (ppm)	Propagación de rayaduras (mm)
CK2010LP	Ninguno	Zircobond	-	-	-	-	4,7 *
CK2010LP	A	Zircobond	3,5	80	100	180	3,8 *
CK2010LP	A, sin enjuague con DI después	Zircobond	3,5	80	100	180	3,5 *
CK2010LP	D	Zircobond	3	80	150	200	3,4
CK2010LP	E	Zircobond	4	80	150	600	3,5
CK2010LP	Ninguno	Zircobond	-	-	-	-	7 **
CK2010LP	B	Zircobond	3,5	80	150	600	4,5 **
65 CK2010LP	C	Zircobond	2,5	120	150	600	5,6 **

*CRS, los paneles se sometieron a 60 ciclos de GMW14872, 4 minutos de acondicionador por aspersion

**HDG, los paneles se sometieron a 80 ciclos de GMW14872, 2 minutos de acondicionador por inmersión

⁽¹⁾ °C = 5/9 x (°F-32)

Los paneles tratados con los enjuagues de acondicionamiento A a E antes del pretratamiento con circonio exhiben una propagación de rayaduras significativamente menor, lo que demuestra una resistencia a la corrosión significativamente mejorada.

5 **Ejemplo 2**

Los paneles de prueba de acero laminado en caliente se limpiaron por aspersión durante dos minutos mediante el uso de un limpiador alcalino Ultrax EC812 (2 % en volumen) (disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Euclid, Ohio) a 54,4 °C (130 °F) seguido de inmersión en agua de la red de abasto durante 90 segundos a temperatura ambiente, después en agua de la red de abasto o en el enjuague de acondicionamiento experimental F (preparado como se describe más abajo) a temperatura ambiente durante treinta segundos. Después los paneles se sumergieron durante dos minutos en una composición de pretratamiento acuosa a 29 °C (85 °F) que contenía 200 ppm de circonio con aditivos para protección contra la corrosión y control de hierro (3 % por vol. Zircobond 4200DM, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland Ohio). Se usó Chemfil Buffer (un producto alcalino disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) para ajustar el pH hasta aproximadamente 4,7 antes de sumergir las piezas. Después los paneles pretratados se sumergieron durante treinta segundos en agua desbordante y durante quince segundos en agua desionizada antes de secarlos mediante calor infrarrojo durante tres minutos. Después las muestras revestidas se electrorrecubrieron con un epoxi catódico P659 de baja temperatura de horneado (disponible comercialmente en PPG Industries) y se hornearon durante 20 minutos en un horno a 121 °C (250 °F). Los paneles se rayaron y se sometieron a una prueba de corrosión de 500 horas de acuerdo con ASTM B117. Los datos de un promedio de tres paneles para cada enjuague de acondicionamiento se muestran en la Tabla 2.

El enjuague de acondicionamiento experimental F se preparó mediante mezclado de una solución neutralizada de bifluoruro de amonio (Chemfos AFL, disponible comercialmente en PPG Industries, Cleveland, Ohio) en agua de la red de abasto al 0,25 % en volumen para producir 275 ppm de fluoruro total.

Tabla 2

Enjuague de acondicionamiento	Composición de Pretratamiento	Propagación de rayaduras Promedio (mm)
Agua de la red de abasto	3 % de ZB4200DM, 2 minutos	2
F	3 % de ZB4200DM, 2 minutos	1

Como se ilustra en la Tabla 2, los paneles de acero laminado en caliente tratados con el enjuague de acondicionamiento F antes del pretratamiento con circonio exhiben una propagación de rayaduras significativamente menor, lo que demuestra una mejora significativa de la pérdida de adherencia, por ejemplo 50 por ciento y, por tanto, una resistencia a la corrosión significativamente mejorada. Este nivel de pérdida de adherencia excede los estándares de la industria (típicamente 2-3 mm) y por lo tanto proporciona un margen de aprobación que no estaría disponible de otra manera.

45 **Ejemplo 3**

Los paneles de prueba de acero laminado en frío se limpiaron por inmersión durante diez minutos en un limpiador alcalino Ultrax EC893D (5 % en volumen) (disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) a 54,4 °C (130 °F) seguido de un enjuague con agua de la red de abasto durante tres minutos a temperatura ambiente, después el enjuague de acondicionamiento experimental (preparado como se describe más abajo) a temperatura ambiente durante dos minutos. Los paneles se sumergieron luego durante dos minutos y medio en una composición de pretratamiento acuosa a 24 °C (75 °F) que contenía 200 ppm de circonio con aditivos para la protección contra la corrosión y control de hierro (3 % por vol. Zircobond 4200DM, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland Ohio). Antes de esta aplicación, se usó Chemfil Buffer (producto alcalino de PPG Industries) para ajustar el pH hasta aproximadamente 4,8. Luego los paneles pretratados se enjuagaron durante tres minutos en agua de la red de abasto en exceso y treinta segundos en agua desionizada en exceso antes de secar con un calentador de convección durante un minuto. Las muestras recubiertas se electrorrecubrieron luego con P659 catódico de baja temperatura de curado (disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) y se hornearon durante 20 minutos en un horno a 121 °C (250 °F). Los paneles se rayaron y se sometieron a una prueba de corrosión de 500 horas de acuerdo con ASTM B117. Los datos de un promedio de tres paneles para cada enjuague de acondicionamiento se muestran en la Tabla 3.

El enjuague de acondicionamiento experimental G se preparó mediante adición de 378 mililitros de solución de ácido hexafluorocircónico (45 % en peso) a un galón de agua de la red de abasto.

65

Tabla 3

Enjuague de acondicionamiento	Composición de Pretratamiento	Propagación de rayaduras Promedio (mm)
Agua de la red de abasto	3 % de ZB4200DM, 2,5 minutos	2,5
G	3 % de ZB4200DM, 2,5 minutos	1,8

Como se ilustra en la Tabla 3, los paneles de acero laminado en frío tratados con el enjuague de acondicionamiento G antes del pretratamiento con circonio exhiben una propagación de rayaduras significativamente menor, lo que demuestra una mejora significativamente de la pérdida de adherencia, por ejemplo 28 por ciento y, por tanto, una resistencia a la corrosión significativamente mejorada. Este nivel de pérdida de adherencia excede los estándares de la industria (típicamente 2-3 mm) y por lo tanto proporciona un margen de aprobación que no estaría disponible de otra manera.

Ejemplo 4

Los paneles de prueba (acero laminado en frío) se limpiaron por aspersion durante 30 segundos en un limpiador alcalino Chemkleen 611L (2 % en volumen) (disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) a 60 °C (140 °F) seguido de un enjuague con agua de la red de abasto durante treinta segundos a temperatura ambiente, después el enjuague de acondicionamiento experimental (preparado como se describe más abajo) a temperatura ambiente durante treinta segundos, aplicado además por aspersion.

Después del enjuague de acondicionamiento experimental, los paneles se pretrataron por aspersion durante 60 segundos mediante el uso de una solución acuosa a 32 °C (90 °F) que contenía 70 ppm de circonio con aditivos para la protección contra la corrosión y control de hierro (2,5 % en vol. de Zircobond 4200SM, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland Ohio). Antes de la aplicación, se usó Chemfil Buffer (un producto alcalino disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) para ajustar el pH a 4,8. Los paneles pretratados se enjuagaron por aspersion durante veinte segundos mediante el uso de agua de la red de abasto, seguido de agua desionizada durante cinco segundos. Después se secaron con un calentador de infrarrojos durante un minuto. Luego las muestras recubiertas se sometieron a electrorrecubrimiento con P6000CX (un electrorrecubrimiento catódico disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) y se hornearon durante 25 minutos en un horno a 177 °C (350 °F). Los paneles se rayaron y se sometieron a 20 ciclos de pruebas de GM95 IIP. Los datos de un promedio de tres paneles para cada enjuague de acondicionamiento se muestran en la Tabla 4.

El enjuague de acondicionamiento experimental H se preparó mediante adición de sal de bifluoruro de amonio al 0,5 % en peso al agua para producir 3330 ppm de fluoruro total en un baño a pH 3,2.

Tabla 4

Enjuague de acondicionamiento	Composición de Pretratamiento	Propagación de rayaduras Promedio (mm)
Agua de la red de abasto	2,5 % de ZB4200DM, 1 minuto	5,6
H	2,5 % de ZB4200DM, 1 minuto	2,7

Como se ilustra en la Tabla 4, los paneles de acero laminado en frío tratados con el enjuague de acondicionamiento experimental H antes del pretratamiento con circonio exhiben una propagación de rayaduras significativamente menor, lo que demuestra una mejora significativa de la pérdida de adherencia, por ejemplo 51 por ciento y por tanto resistencia a la corrosión mejorada.

Ejemplo 5

Los paneles de prueba (acero laminado en frío) se limpiaron por aspersion durante 45 segundos en un limpiador alcalino CK611L (2 % en volumen) (disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) a 57,2 °C (135 °F) seguido de un enjuague con agua de la red de abasto durante veinte segundos a temperatura ambiente, luego los enjuagues de acondicionamiento experimental I-N (descritos más abajo) a temperatura ambiente durante treinta segundos. Después del enjuague de acondicionamiento experimental, los paneles se pretrataron por aspersion durante sesenta segundos mediante el uso de un baño de 70 ppm de circonio proporcionado a partir de 2,5 % (vol.)

de la solución Zircobond 4200SM, disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio). Antes del recubrimiento, se usó Chemfil Buffer (un producto alcalino disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) para ajustar el pH a aproximadamente 4,7. Los paneles pretratados se enjuagaron luego por aspersion durante treinta segundos en agua de la red de abasto y 5 segundos en agua desionizada antes de secarlos con calentadores infrarrojos durante un minuto. Luego las muestras recubiertas se sometieron a electrorrecubrimiento con P6000CX (disponible comercialmente en PPG Industries, Inc., Cleveland, Ohio) y se hornearon durante 25 minutos en un horno a 177 °C (350 °F). Los paneles se sometieron a 40 ciclos de prueba GMW14872 o a 2000 horas de niebla salina neutra (ASTM B117). Los datos de un promedio de tres paneles para cada enjuague de acondicionamiento se muestran en la Tabla 5.

Los enjuagues de acondicionamiento experimentales I-N se prepararon mediante adición de Chemfos AFL (PPG Industries, Inc.) al agua de la red de abasto en las cantidades necesarias para producir las ppm deseadas de fluoruro total (ver Tabla 5). Debido a que la fuente de agua de la red de abasto fue un lago frío, los baños de enjuague de acondicionamiento para enjuagues de acondicionamiento I-M fueron de aproximadamente 10-13 °C (50-55 °F). En el enjuague de acondicionamiento N, el agua de la red de abasto usada para preparar el enjuague de acondicionamiento N se calentó a 24 °C (75 °F).

Tabla 5

Enjuague de acondicionamiento	Composición de Pretratamiento	Propagación de rayaduras promedio (mm) Electrorrecubrimiento catódico P6000CX	
		GMW14872 40 ciclos	ASTM B117 2000 horas
Solo agua de la red de abasto	CF710 (fosfato de cinc)	3,8	3,2
Solo agua de red de abasto	ZB4200SM	3,9	2,8
I (50 ppm F ⁻)	ZB4200SM	3,8	2,7
J (100 ppm F ⁻)	ZB4200SM	3,7	2,4
K (200 ppm F ⁻)	ZB4200SM	3,5	2,1
L (275 ppm F ⁻)	ZB4200SM	2,9	2,3
M (350 ppm F ⁻)	ZB4200SM	2,6	2,1
N (275 ppm F ⁻)	ZB4200SM	2,3	2,0

Como se ilustra en la Tabla 5, los paneles de acero laminado en frío tratados con los enjuagues de acondicionamiento experimental I-M antes del pretratamiento con circonio exhiben una propagación de rayaduras significativamente disminuida, lo que demuestra una mejora significativa de la pérdida de adherencia, por ejemplo 51 por ciento y por tanto resistencia a la corrosión mejorada, en comparación con los paneles que solamente se trataron con composiciones de pretratamiento de fosfato de cinc o circonio. Calentar el baño de enjuague de acondicionamiento a temperatura ambiente mejoró aún más el rendimiento del enjuague de acondicionamiento N cuando los paneles se sometieron a la prueba GMW14872.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar y pretratar un sustrato metálico que comprende:
 - (a) poner en contacto al menos una porción del sustrato con una composición de acondicionamiento que comprende una fuente de fluoruro libre para proporcionar fluoruro libre en una cantidad de 100 a 2000 ppm en base al peso total de los ingredientes en la composición de acondicionamiento, en la que la fuente de fluoruro libre es un ion fluoruro metálico complejo disuelto en el que el ion metálico comprende un metal del Grupo IIIA, del Grupo IVA, del Grupo IVB o combinaciones de los mismos o sales de fluoruro seleccionadas de fluoruro de amonio, bifluoruro de amonio, fluoruro de circonio, fluoruro de sodio, bifluoruro de sodio, fluoruro de potasio y bifluoruro de potasio; en la que el fosfato está presente en la composición de acondicionamiento en una cantidad de menos de 2 ppm en base al peso total de los ingredientes de la composición de acondicionamiento y
 - (b) depositar una composición de pretratamiento que comprende un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB sobre al menos una porción del sustrato en contacto con la composición de acondicionamiento.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de acondicionamiento se formula para reponer la composición de pretratamiento; o es compatible con la composición de pretratamiento.
3. El método de la reivindicación 1 que comprende, además:
 - (c) depositar una composición de recubrimiento sobre al menos una porción del sustrato en contacto con la composición de pretratamiento.
4. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de acondicionamiento tiene un pH por debajo de 7.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la fuente de fluoruro libre comprende ácido hexafluorocircónico, ácido hexafluorotitanico, sales de los mismos, bifluoruro de amonio o combinaciones de los mismos.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de acondicionamiento comprende además un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB.
7. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento comprende un agente a base de circonio.
8. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento comprende además una fuente de fluoruro libre en la que la fuente de fluoruro libre comprende preferentemente bifluoruro de amonio.
9. El método de la reivindicación 3, en el que la composición de recubrimiento
 - es un electrorrecubrimiento; o
 - es un recubrimiento en polvo; o
 - es un líquido.
10. Un sustrato metálico recubierto que comprende:
 - una primera capa superficial tratada que comprende una composición de acondicionamiento que comprende una fuente de fluoruro libre;
 - una segunda capa superficial tratada que comprende una composición de pretratamiento que comprende un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IV depositado sobre al menos una porción de la primera capa; dichas primera y segunda capas superficiales tratadas se obtienen mediante el método de la reivindicación 1, y una composición de recubrimiento depositada sobre al menos una porción de la segunda capa.
11. El sustrato recubierto de la reivindicación 10, en el que la composición de acondicionamiento comprende además un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB.
12. El sustrato recubierto de la reivindicación 10, en el que la fuente de fluoruro libre comprende ácido hexafluorocircónico, ácido hexafluorotitanico, sales de los mismos, bifluoruro de amonio o combinaciones de los mismos.
13. El sustrato recubierto de la reivindicación 10, en el que la segunda capa tiene una cobertura (peso total de la película) de al menos 10 mg/m² sobre el sustrato.
14. El sustrato recubierto de la reivindicación 10, en el que la composición de recubrimiento
 - se electrodeposita; o
 - se aplica en forma de un polvo; o
 - se aplica como un líquido.