

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 100**

51 Int. Cl.:

B05D 7/16 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)
C25D 13/02 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01)
C25D 13/04 (2006.01)
C25D 15/02 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2007 E 07855036 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.03.2013 EP 2117730**

54 Título: **Procedimientos para el revestimiento de un sustrato metálico y sustratos revestidos relacionados**

30 Prioridad:

13.12.2006 US 610073

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

14.05.2013

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**MCMURDIE, NEIL D.;
MCMILLEN, MARK W.;
RAKIEWICZ, EDWARD F.;
MILES, MICHELLE S. y
KARABIN, RICHARD F.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 403 100 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

Procedimientos para el revestimiento de un sustrato metálico y sustratos revestidos relacionados

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la aplicación de un revestimiento que contiene itrio a un sustrato metálico, incluyendo sustratos ferrosos, tales como acero laminado en frío y acero electrogalvanizado. La presente invención también se refiere a los sustratos revestidos producidos de ese modo.

Información de antecedentes

10 El pretratamiento de sustratos metálicos con revestimientos de conversión de fosfato y aclarados que contienen cromo se ha usado convencionalmente durante largo tiempo para proporcionar resistencia a la corrosión. Para maximizar la resistencia a la corrosión sobre los sustratos de acero, se formulan a menudo composiciones de electrodeposición catiónica de plomo en forma de pigmento o de sal de plomo soluble y se aplican sobre sustratos pretratados (fosfatados y aclarados con cromo). Las desventajas asociadas con la fosfatación incluyen la cantidad de espacio de la planta necesario para el procesamiento debido a las numerosas etapas (habitualmente de once a veinticinco); el elevado coste de capital; y la generación de corrientes de residuos que contienen metales pesados, lo que requiere un desecho y un tratamiento caros. Además, el plomo y el cromo usados en la composición electrodepositable pueden causar problemas medioambientales. El plomo puede estar presente en las aguas residuales de los procedimientos de electrodeposición y el cromo puede estar presente en las aguas residuales de los procedimientos de pretratamiento, y estos metales necesitan retirarse y desecharse de forma segura, lo que de nuevo requiere procedimientos de tratamiento de residuos caros.

15 20 El documento WO 00/64991 desvela una composición de baño de electrodeposición que comprende una fase resinosa dispersada en un medio acuoso y al menos una fuente de itrio en una cantidad de aproximadamente 10 a 10.000 ppm de itrio total basado en el peso del baño de electrodeposición.

25 Para paliar al menos alguna de las desventajas anteriores, se han desarrollado composiciones alternativas de pretratamiento no basadas en fosfato. Por ejemplo, las composiciones de pretratamiento basadas en un compuesto metálico del grupo IIIB y/o IVB se están convirtiendo en frecuentes recientemente. Además, se han desarrollado composiciones electrodepositables sin plomo que contienen itrio para mejorar la resistencia a la corrosión de sustratos metálicos electrorevestidos, particularmente cuando el sustrato metálico está sin tratar. Se cree, sin embargo, que las composiciones de pretratamiento basadas en un compuesto metálico del grupo IIIB y/o IVB y las composiciones electrodepositables sin plomo que contienen itrio no se han usado en combinación.

30 En consecuencia, sería deseable proporcionar un procedimiento para proporcionar un revestimiento que contenga itrio sobre un sustrato que use una composición de pretratamiento basada en un compuesto metálico del grupo IIIB o IVB. Más particularmente, sería deseable proporcionar un procedimiento tal que el sistema de revestimiento resultante, en al menos algunos casos, exhiba propiedades de adhesión excelentes entre la composición de pretratamiento y el revestimiento que contiene itrio.

Sumario de la invención

35 40 En ciertos aspectos, la presente invención se refiere a procedimientos para el revestimiento de un sustrato metálico. Estos procedimientos comprenden (a) poner en contacto al menos una parte del sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende (i) una fuente de un metal del grupo IIIB y/o de un metal del grupo IVB, y (ii) una fuente de cobre; y a continuación (b) poner el contacto al menos una parte del sustrato metálico con una composición que comprende (i) una resina de formación de película, y (ii) una fuente de itrio.

45 En otros aspectos, la presente invención se refiere a procedimientos para el revestimiento de un sustrato metálico que comprenden (a) poner en contacto al menos una parte del sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende (i) una fuente de un metal del grupo IIIB y/o de un metal del grupo IVB; y (ii) una fuente de cobre; y a continuación (b) electrorevestir al menos una parte del sustrato metálico con una composición de revestimiento electrodepositable curable que comprende (i) una resina de formación de película, y (ii) una fuente de itrio.

50 La presente invención también se refiere a sustratos metálicos revestidos. Estos sustratos comprenden: (a) un revestimiento de pretratamiento formado a partir de una composición de pretratamiento que comprende (i) una fuente de un metal del grupo IIIB y/o de un metal del grupo IVB; y (ii) una fuente de cobre; y (b) un revestimiento depositado sobre al menos una parte del revestimiento de pretratamiento que se forma a partir de una composición que comprende (i) una resina de formación de película y (ii) una fuente de itrio.

Descripción detallada de la invención

55 Para los fines de la siguiente descripción detallada, se debe entender que la invención puede suponer diversas variaciones y secuencias de etapas alternativas, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de cualquier ejemplo de operación, o cuando se indique otra cosa, todos los números que expresan, por

ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones se entiende que están modificados en todos los ejemplos con el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se van a obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debería interpretar al menos a la luz del número de cifras significativas indicadas y por aplicación de las técnicas habituales de redondeo.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos expuestos en el amplio ámbito de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan de forma tan precisa como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación típica hallada en sus respectivas medidas de ensayo.

Además, se debería entender que cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tengan un valor mínimo mayor igual que 1 y un valor máximo menor o igual que 10.

En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural incluye el singular, a menos que se indique específicamente otra cosa. Además, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente otra cosa, incluso aunque "y/o" se pueda usar explícitamente en ciertos ejemplos.

Como se ha mencionado anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a procedimientos para el revestimiento de un sustrato metálico. Los sustratos metálicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen los que se usan a menudo en el ensamblaje de cuerpos de automoción, piezas de automoción, y otros artículos, tales como pequeñas piezas metálicas, incluyendo cierres, es decir, tuercas, cerrojos, tornillos, clavijas, clavos, grapas, botones, y similares. Los ejemplos específicos de sustratos metálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero revestido con cinc metálico, compuestos de cinc, o aleaciones de cinc, tales como acero electrogalvanizado, acero galvanizado sumergido caliente, acero galvanizado y recocido, y acero metalizado con aleación de cinc. También se pueden usar sustratos de aleaciones de aluminio, acero metalizado con aluminio y acero metalizado con aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen cobre y magnesio, así como las aleaciones de estos materiales. Además, el sustrato metálico desnudo que se va a revestir mediante los procedimientos de la presente invención puede ser un borde cortado de un sustrato que se trata y/o se reviste de otro modo sobre el resto de su superficie. El sustrato metálico revestido de acuerdo con los procedimientos de la presente invención puede estar en forma de, por ejemplo, una lámina de metal o una pieza fabricada.

El sustrato que se va a revestir de acuerdo con los procedimientos de la presente invención se puede limpiar en primer lugar para retirar grasa, suciedad, u otras materias extrañas. Esto se hace a menudo empleando limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tales como los que están disponibles en el mercado y se usan convencionalmente en los procedimientos de pretratamiento de metales. Los ejemplos de limpiadores alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen Chemkleen 163 y Chemkleen 177, estando ambos disponibles en el mercado en PPG Industries, Inc. Un aclarado con agua sigue y/o precede a menudo al uso de tales limpiadores.

En ciertas realizaciones, el sustrato metálico se aclara con una solución acuosa ácida después de la limpieza con un limpiador alcalino y antes de ponerlo en contacto con la composición de pretratamiento. Los ejemplos de soluciones de aclarado incluyen limpiadores ácidos suaves o fuertes, tales como soluciones diluidas de ácido nítrico disponibles en el mercado y usadas convencionalmente en los procedimientos de pretratamiento de metales.

En los procedimientos de la presente invención, el sustrato metálico se pone en contacto con una composición de pretratamiento que comprende (i) una fuente de un metal del grupo IIIB y/o de un metal del grupo IVB, y (ii) una fuente de cobre. Como se usa en el presente documento, el término "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que altera químicamente la superficie de un sustrato metálico desnudo antes de revestir el sustrato con una composición que comprende una resina de formación de película y una fuente de itrio. Tal composición de pretratamiento comprende normalmente un vehículo, a menudo un medio acuoso, de modo que la composición está en forma de una solución o dispersión de la fuente del metal del grupo IIIB y/o del metal del grupo IVB y de la fuente de cobre en el vehículo. La solución o dispersión se puede poner en contacto con el sustrato mediante cualquiera de una diversidad de técnicas conocidas, tales como baño o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, baño seguido de pulverización, pulverización seguida de baño, cepillado o revestimiento con rodillo. En ciertas realizaciones, la solución o dispersión, cuando se aplica al sustrato metálico está a una temperatura que varía de 60 a 150 °F (15 a 65 °C). El tiempo de contacto es a menudo de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

Como se usa el presente documento, las expresiones "metal del grupo IIIB" y "metal del grupo IVB" se refieren a los elementos que están en el grupo IIIB y en el grupo IVB de la Tabla Periódica de los Elementos con numeración CAS como se muestra, por ejemplo, en el Handbook of Chemistry and Physics, 63ª edición (1983). En ciertas realizaciones, la fuente del metal del grupo IIIB y/o del metal del grupo IVB en la composición de pretratamiento es el

propio metal. En ciertas realizaciones, se usa un compuesto metálico del grupo IIIB y/o del grupo IVB como fuente del metal del grupo IIIB y/o IVB. Como se usa el presente documento, la expresión "compuesto metálico del grupo IIIB y/o del grupo IVB" se refiere a compuestos que incluyen al menos un elemento que está en el grupo IIIB o en el grupo IVB de la Tabla Periódica de los Elementos con numeración CAS.

5 En ciertas realizaciones, el compuesto metálico del grupo IIIB y/o del grupo IVB usado en la composición de pretratamiento es un compuesto de zirconio, titanio, hafnio, itrio, cerio, o una mezcla de los mismos. Los compuestos adecuados de zirconio incluyen, pero no se limitan a, ácido hexafluorozircónico, sales de amonio y de metales alcalinos del mismo, carbonato de amonio y zirconio, nitrato de zirconio, carboxilatos de zirconio e hidroxí carboxilatos de zirconio, tales como ácido hidrofurozircónico, acetato de zirconio, oxalato de zirconio, glicolato de amonio y zirconio, lactato de amonio y zirconio, citrato de amonio y zirconio, y las mezclas de los mismos. Los compuestos adecuados de titanio incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorotitanico y sus sales. Un compuesto adecuado de hafnio incluye, pero no se limita a, nitrato de hafnio. Un compuesto adecuado de itrio incluye, pero no se limita a, nitrato de itrio. Un compuesto adecuado de cerio incluye, pero no se limita a, nitrato cerioso.

15 En ciertas realizaciones, el compuesto metálico del grupo IIIB y/o del grupo IVB está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 10 a 5000 partes por millón ("ppm") de metal, tal como de 100 a 300 ppm de metal, basado en el peso total de los ingredientes de la composición. El pH de la composición de pretratamiento a menudo varía de 2,0 a 7,0, tal como de 3,5 a 5,5. El pH de la composición de pretratamiento se puede ajustar usando ácidos minerales, tales como ácido fluorhídrico, ácido fluorobórico, ácido fosfórico, y similares, incluyendo las mezclas de los mismos; ácidos orgánicos, tales como ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, o las mezclas de los mismos; y bases solubles en agua o dispersables en agua, tales como hidróxido sódico, hidróxido de amonio, amoniaco, o aminas, tales como trietilamina, metiltil amina, diisopropanolamina, o una mezcla de las mismas.

20 Como se ha indicado previamente, en los procedimientos de la presente invención, la composición de pretratamiento también comprende una fuente de cobre. De hecho, mientras que se conoce que la inclusión de cobre en las composiciones de pretratamiento que comprenden un metal del grupo IIIB y/o un metal del grupo IVB mejora al menos ligeramente las propiedades de resistencia a la corrosión de tales composiciones y, quizá, mejora ligeramente la capacidad de tales composiciones para adherirse a un sustrato metálico, un descubrimiento sorprendente de la presente invención es que la inclusión de cobre en las composiciones de pretratamiento descritas en el presente documento, cuando se usan en combinación con una composición de revestimiento que comprende itrio, como se describe a continuación, resulta en un sistema de revestimiento que exhibe, en al menos algunos casos, unas propiedades de adhesión muy superiores entre la composición de pretratamiento y el revestimiento que contiene itrio en comparación con un sistema de revestimiento similar en el que el cobre no está presente en la composición de pretratamiento.

25 Tanto los compuestos solubles como los insolubles pueden servir como fuente de cobre en las composiciones de pretratamiento usadas en la presente invención. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la fuente de suministro de iones de cobre en la composición de pretratamiento es 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 etilendiaminatetraacetato disódico de cobre, 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 sales de cobre de ácidos carboxílicos de la serie homóloga del ácido fórmico al ácido decanoico, sales de cobre de ácidos polibásicos de la serie del ácido oxálico al ácido subérico, y sales de cobre de ácidos hidroxicarboxílicos, incluyendo los ácidos glicólico, láctico, tartárico, málico y cítrico.

35 Cuando los iones de cobre suministrados a partir de un compuesto de cobre soluble en agua están precipitados como impureza en forma de sulfato de cobre, óxido de cobre, etc., puede ser deseable añadir un agente complejante que evite la precipitación de los iones de cobre, estabilizándolos de esa manera en forma de un complejo de cobre en la solución.

40 En ciertas realizaciones, el compuesto de cobre se añade en forma de una sal compleja de cobre tal como $K_3Cu(CN)_4$ o Cu-EDTA, que puede estar presente de forma estable en la composición de pretratamiento por sí misma, pero también es posible formar un complejo de cobre que pueda estar presente de forma estable en la composición de pretratamiento combinando un agente complejante con un compuesto que es difícilmente soluble por sí mismo. Los ejemplos de los mismos incluyen un complejo de cianuro de cobre formado mediante una combinación de CuCN y KCN o una combinación de CuSCN y KSCN o KCN, y un complejo de Cu-EDTA formado mediante una combinación de $CuSO_4$ y EDTA \cdot 2Na.

45 Con respecto al agente complejante, se puede usar un compuesto que pueda formar un complejo con los iones de 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

etilendiaminatetraacético, sales del ácido etilendiaminatetraacético tales como dihidrato de dihidrógeno etilendiaminatetraacetato disódico, ácidos aminocarboxílicos tales como ácido nitrilotriacético y ácido iminodiacético, ácidos oxicarboxílicos tales como ácido cítrico y ácido tartárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido etilendiaminatetrametilenfosfónico, y glicina.

- 5 En ciertas realizaciones, se incluye cobre en tales composiciones de pretratamiento en una cantidad de 1 a 5.000, tal como de 1 a 500, o, en algunos casos, de 1 a 50 ppm de cobre total (medido como cobre elemental), basado en el peso total de los ingredientes de la composición.

10 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende un aglutinante resinoso. Las resinas adecuadas incluyen productos de reacción de una o más alcanolaminas y un material con funcionalidad epoxi que contenga al menos dos grupos epoxi, tal como los desvelados en la Patente de Estados Unidos N° 5.653.823. En algunos casos, tales resinas contienen una funcionalidad beta hidroxí éster, imida, o sulfuro, incorporada usando ácido dimetilolpropiónico, ftalimida, o mercaptoglicerina como reactivo adicional en la preparación de la resina. De forma alternativa, el producto de reacción es el de diglicidil éter de Bisfenol A (disponible en el mercado en Shell Chemical Company como EPON 880), ácido dimetilolpropiónico, y dietanolamina en una proporción molar de 0,6 a 15 5,0:0,05 a 5,5:1. Otros aglutinantes resinosos adecuados incluyen ácidos poliacrílicos solubles en agua y dispersables en agua como se desvela en las Patentes de Estados Unidos N° 3.912.548 y 5.328.525; resinas de fenol formaldehído como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.662.746; poliámidas solubles en agua tales como las desveladas en el documento WO 95/33869; copolímeros de ácido maleico o acrílico con alil éter como se describe en la Solicitud de Patente Canadiense N° 2.087.352; y resinas solubles y dispersables en agua 20 que incluyen resinas epoxi, aminoplastos, resinas fenol-formaldehído, taninos, y polivinil fenoles como se discute en la Patente de Estados Unidos N° 5.449.415.

En estas realizaciones de la presente invención, el aglutinante resinoso está a menudo presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de un 0,005 por ciento a un 30 por ciento en peso, tal como de un 0,5 a un 3 por ciento en peso, basado en el peso total de los ingredientes de la composición.

- 25 En otras realizaciones, sin embargo, la composición de pretratamiento está básicamente libre o, en algunos casos, completamente libre de cualquier aglutinante resinoso. Como se usa en el presente documento, el término "básicamente libre", cuando se usa con respecto a la ausencia de aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento, significa que cualquier aglutinante resinoso está presente en la composición de tratamiento en una cantidad menor de un 0,005 por ciento en peso. Como se usa en el presente documento, el término "completamente libre" significa que no hay nada de aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento en absoluto. 30

La composición de pretratamiento puede contener opcionalmente otros materiales tales como tensioactivos no iónicos y auxiliares usados convencionalmente en la técnica de 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 glicol éteres tales como los monoalquil éteres de 35 etilenglicol, dietilenglicol, o propilenglicol, y similares. Cuando están presentes, los disolventes orgánicos dispersables en agua se usan normalmente en cantidades de hasta aproximadamente un diez por ciento en volumen, basado en el volumen total del medio acuoso.

40 Otros materiales opcionales incluyen tensioactivos que funcionan como antiespumantes o agentes humectantes de sustrato. Se pueden usar tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros, y/o no iónicos. Los tensioactivos antiespumantes están a menudo presentes en niveles de hasta un 1 por ciento, tal como hasta un 0,1 por ciento en volumen, y los agentes humectantes están normalmente presentes en niveles de hasta un 2 por ciento, tal como hasta un 0,5 por ciento en volumen, basado en el volumen total del medio.

45 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende un silano, tal como, por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano que contiene grupos amino, un hidrolizado del mismo, o un polímero del mismo, como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2004/0163736 A1 en [0025] a [0031], incorporándose la parte citada del mismo en el presente documento como referencia. En otras realizaciones de la presente invención, sin embargo, la composición de pretratamiento está básicamente libre, o, en algunos casos, completamente libre de tal agente de acoplamiento de silano que contiene grupos amino. Como se usa en el presente documento, la expresión "básicamente libre", cuando se usa con respecto a la ausencia de agente de 50 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 está presente en la composición de pretratamiento, está presente en una cantidad menor de 5 ppm. Como se usa en el presente documento, la expresión "completamente libre" significa que no hay agente de acoplamiento de silano que contiene grupos amino, hidrolizado del mismo, o polímero del mismo en la composición de pretratamiento en absoluto. 55

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende un acelerador de la 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 del ácido cítrico, iones bromato, iones perclorato, iones clorato, iones clorito así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y

las sales de los mismos. Los ejemplos específicos de los materiales adecuados y sus cantidades se describen en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2004/0163736 A1 en [0032] a [0041], incorporándose la parte citada del mismo en el presente documento como referencia.

5 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también incluye una fuente de iones fosfato. En otras realizaciones, sin embargo, la composición de pretratamiento está básicamente o, en algunos casos, completamente libre de iones fosfato. Como se usa en el presente documento, el término "básicamente libre" cuando se usa con respecto a la ausencia de iones fosfato en la composición de pretratamiento, significa que los iones fosfato están presentes en la composición en una cantidad tal que los iones fosfato no causan una carga para el medio ambiente. Es decir, los iones fosfato básicamente no se usan y se elimina la formación de residuos, tales como fosfato de 10 hierro y fosfato de cinc, formados en el caso de usar un agente de tratamiento basado en fosfato de cinc.

En ciertas realizaciones, la cobertura de la película del residuo de la composición de revestimiento de pretratamiento generalmente varía de 1 a 1000 miligramos por metro cuadrado (mg/m^2), tal como de 10 a 400 mg/m^2 . El espesor del revestimiento de pretratamiento puede variar, pero es generalmente menor de 1 micrómetro, en algunos casos es de 1 a 500 nanómetros, y, en aún otros casos, es de 10 a 300 nanómetros.

15 Después de ponerse en contacto con la composición de pretratamiento, el sustrato se puede aclarar con agua y revestir directamente; es decir, sin una etapa de fosfatación como es convencional en la técnica. Tal revestimiento se puede realizar inmediatamente o después de un periodo de secado en condiciones de temperatura ambiente o elevada.

20 Como se ha indicado, en los procedimientos de la presente invención, después de poner en contacto el sustrato con la composición de pretratamiento, a continuación se pone en contacto con una composición que comprende (i) una resina de formación de película, y (ii) una fuente de itrio. En ciertas realizaciones, tal puesta en contacto comprende una etapa de electrorevestimiento en la que se deposita una composición electrodepositable sobre el sustrato metálico por electrodeposición.

25 En el procedimiento de electrodeposición, el sustrato metálico que se va a tratar, que sirve como electrodo, y un electrodo contador conductor eléctrico se ponen en contacto con una composición electrodepositable iónica. Tras el paso de una corriente eléctrica entre el electrodo y el electrodo contador mientras están en contacto con la composición electrodepositable, se depositará una película adherente de la composición electrodepositable de forma básicamente continua sobre el sustrato metálico.

30 La electrodeposición se realiza habitualmente con una tensión constante en el intervalo de 1 voltio a varios miles de voltios, normalmente entre 50 y 500 voltios. La densidad de corriente está normalmente 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 procedimiento de electrodeposición, indicando la formación de una película continua autoaislante.

35 La composición electrodepositable usada en ciertas realizaciones de la presente invención a menudo comprende una fase resinosa dispersada en un medio acuoso, en las que la fase resinosa comprende: (a) una resina electrodepositable iónica que contiene grupos de hidrógeno activo, y (b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos de hidrógeno activo de (a).

40 En ciertas realizaciones, las composiciones electrodepositables usadas en ciertas realizaciones de la presente invención contienen, como polímero de formación de película principal, una resina electrodepositable iónica, a menudo catiónica, que contiene hidrógeno activo. Se conocen una amplia diversidad de resinas electrodepositables formadoras de película y se pueden usar 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, como a menudo es el caso, grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

45 Ejemplos de resinas formadoras de película adecuadas para su uso en las composiciones electrodepositables aniónicas son polímeros que contienen ácidos carboxílicos solubilizados en bases tales como el producto de reacción o aducto de un éster de ácido graso semisecante o de aceite secante con un ácido o un anhídrido dicarboxílico; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido o anhídrido insaturado y cualquier material adicional modificante insaturada que reaccione además con poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico 50 insaturado y al menos un monómero etilénicamente insaturado distinto. Todavía otras resinas electrodepositables formadoras de película adecuadas comprenden un vehículo de alquido-aminoplasto, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina de amino-aldehído. Aún otra composición de resina electrodepositable aniónica comprende ésteres mixtos de un poliol resinoso. Estas composiciones se describen en detalle en la Patente de Estados Unidos N° 3.749.657 en la col. 9, líneas 1 a 75 y la col. 10, líneas 1 a 13, incorporándose la parte citada del mismo en el presente documento como referencia. También se pueden usar otros polímeros de funcionalidad 55 ácida tales como poliepóxido fosfatado o polímeros acrílicos fosfatados como conocen bien los expertos en la materia.

Como se ha mencionado anteriormente, a menudo es deseable que la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo sea catiónica y capaz de deposición en un cátodo. Ejemplos de tales resinas de formación de película catiónicas incluyen resinas que contienen grupos sal de amina tales como los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias tales como los que se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338; y 3.947.339. A menudo, estas resinas que contienen grupos sal de amina se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato se puede bloquear completamente como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.984.299 o el isocianato se puede bloquear parcialmente y reaccionar con el esqueleto de la resina, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.947.338. Además, se pueden usar como resina de formación de película composiciones de un componente como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4.134.866 y en el documento DE-OS N° 2.707.405. Además de los productos de reacción epoxi-amina, las resinas de formación de película también se pueden seleccionar entre resinas acrílicas catiónicas, tales como las que se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.455.806 y 3.928.157.

Además de las resinas que contienen grupos sal de amina, también se pueden emplear resinas que contienen grupos sal de amonio cuaternario. Los ejemplos de estas resinas son las que se forman a partir de la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria. Tales resinas se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Son ejemplos de otras resinas catiónicas las resinas que contienen grupos sal de sulfonio ternario y resinas que contienen grupos sal de fosfonio cuaternario, tales como las que se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Además, se pueden usar resinas de formación de película que se curan mediante transesterificación, tales como las descritas en la Solicitud de Patente Europea N° 12463. Además, se pueden usar composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich, tales como las descritas en la Patente de Estados Unidos N° 4.134.932.

En ciertas realizaciones, las resinas presentes en la composición electrodepositable son resinas cargadas positivamente que contienen grupos amina primaria y/o secundaria. Tales resinas se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.663.389; 3.947.339; y 4.116.900. En la Patente de Estados Unidos N° 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 amina primaria libres. Además, se forman productos equivalentes cuando se hace reaccionar un poliepóxido con un exceso de poliamina, tal como dietilentriamina y trietilentetraamina, y el exceso de poliamina se retira al vacío de la mezcla de reacción. Tales productos se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.663.389 y 4.116.900.

En ciertas realizaciones, la resina iónica electrodepositable que contiene hidrógeno activo que se ha descrito anteriormente está presente en la composición electrodepositable en una cantidad de un 1 a un 60 por ciento en peso, tal como de un 5 a un 25 por ciento en peso, basado en el peso total del baño de electrodeposición.

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

Las resinas de aminoplasto, que a menudo son los agentes de curado preferentes para electrodeposición aniónica, son los productos de condensación de aminas o amidas con aldehídos. Son ejemplos de aminas o amidas adecuadas melamina, benzoguanamina, urea y compuestos similares. Generalmente, el aldehído empleado es formaldehído, aunque se pueden obtener productos a partir de otros aldehídos tales como acetaldehído y furfural. Los productos de condensación contienen grupos metilol o grupos alquilol similares dependiendo del aldehído particular empleado. Estos grupos metilol se eterifican a menudo por reacción con un alcohol. Los diversos alcoholes empleados incluyen alcoholes monohídricos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono tales como metanol, etanol, isopropanol, y n-butanol, siendo preferente el metanol.

Los agentes de curado de aminoplasto se usan a menudo en combinación con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de un 5 por ciento a un 60 por ciento en peso, tales como de un 20 por ciento a un 40 por ciento en peso, estando los porcentajes basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición electrodepositable.

Como se ha indicado, los agentes de curado usados en electrodeposición catódica tienen a menudo poliisocianatos orgánicos bloqueados. Los poliisocianatos se pueden bloquear completamente como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.984.299 en la col. 1, líneas 1 a 68, la col. 2, y la col. 3, líneas 1 a 15, o bloquear parcialmente y reaccionar con el esqueleto de polímero como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.947.338 en la col. 2, líneas 65 a 68, la col. 3, y la col. 4 líneas 1 a 30, incorporándose las partes citadas de ambos en el presente documento como referencia. "Bloqueado" se refiere a que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto de modo que el grupo isocianato bloqueado resultante es estable con respecto a los hidrógenos activos a temperatura ambiente pero es reactivo con los hidrógenos activos del polímero de formación de película a temperaturas elevadas habitualmente entre 90 °C y 200 °C.

5 Poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos y los ejemplos representativos incluyen difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno (TDI), incluyendo las mezclas de los mismos, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno y hexametileno, dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de isoforona, y las mezclas de fenilmetano-4,4'-diisocianato y polifenilisocianato de polimetileno. Se pueden usar poliisocianatos superiores, tales como triisocianatos. Un ejemplo podría incluir trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato. También se pueden usar los prepolímeros de isocianato con polioles, tales como neopentil glicol y trimetilolpropano, y con polioles poliméricos, tales como dioles y trioles de policaprolactona (proporción equivalente de NCO/OH mayor de 1).

10 Los agentes de curado de poliisocianato se usan a menudo en combinación con la resina electrodepositable catiónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de un 5 por ciento a un 60 por ciento en peso, tales como de un 20 por ciento a un 50 por ciento en peso, siendo los porcentajes basados en el peso total de los sólidos de resina de la composición electrodepositable.

15 Como se ha indicado previamente, en los procedimientos de la presente invención, la composición de revestimiento, tal como una composición electrodepositable, también comprende una fuente de itrio. En ciertas realizaciones, el itrio está presente en tales composiciones en una cantidad de aproximadamente 10 a 10.000 ppm, tal como no más de 5.000 ppm, y, en algunos casos, no más de 1.000 ppm, de itrio total (medido como itrio elemental), basado en el peso total de los ingredientes de la composición.

20 Pueden servir como fuente de itrio los compuestos de itrio tanto solubles como insolubles. Los ejemplos de fuentes de itrio adecuadas para su uso en las composiciones de revestimiento electrodepositables sin plomo son las sales solubles orgánicas e inorgánicas de itrio 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 el itrio se va a añadir a un baño de electrorevestimiento en forma de una solución acuosa, el nitrato de itrio, un compuesto de itrio fácilmente disponible, es una fuente de itrio preferente. Otros compuestos de itrio adecuados para su uso en la presente invención son compuestos orgánicos e inorgánicos de itrio, tales como óxido de itrio, bromuro de itrio, hidróxido de itrio, molibdato de itrio, sulfato de itrio, silicato de itrio, y oxalato de itrio. También se pueden usar complejos de organoitrío e itrio metálico. Cuando el itrio se va a incorporar a un baño de electrorevestimiento en forma de un componente de una pasta de pigmento, el óxido de itrio puede ser una fuente preferente de itrio.

30 Las composiciones electrodepositables descritas en el presente documento están en forma de una dispersión acuosa. El término "dispersión" se cree que es un sistema resinoso de dos fases transparente, translúcido u opaco en el que la resina está en la fase dispersa y el agua está en la fase continua. El tamaño medio de partícula de la fase resinosa es generalmente menor de 1,0 y habitualmente menor de 0,5 micrómetros, a menudo menor de 0,15 micrómetros.

35 La concentración de la fase resinosa en el medio acuoso a menudo es al menos un 1 por ciento en peso, tal como de un 2 a un 60 por ciento en peso, basado en el peso total de la dispersión acuosa. Cuando tales composiciones están en forma de concentrados de resina, tienen generalmente un contenido de sólidos de resina de un 20 a un 60 por ciento en peso basado en el peso de la dispersión acuosa.

40 Las composiciones electrodepositables descritas en el presente documento se suministran normalmente en forma de dos componentes: (1) un suministro de resina transparente, que incluye generalmente la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo, es decir, el polímero de formación 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 pigmentos, una resina molida dispersable en agua que puede ser igual o diferente al polímero de formación de película principal, y, opcionalmente, aditivos tales como adyuvantes humectantes o dispersantes. Los componentes (1) y (2) del baño de electrodeposición se dispersan en un medio acuoso que comprende agua y, habitualmente, disolventes de coalescencia.

45 Existen diversos procedimientos mediante los que se puede incorporar el compuesto de itrio a la composición electrodepositable. Se puede añadir un compuesto de itrio soluble "puro", es decir, añadido directamente al baño sin mezcla ni reacción previa con otros componentes. De forma alternativa, se puede añadir un compuesto de itrio soluble al suministro predispersado de resina transparente que puede incluir la resina iónica, el agente de curado y/o cualquier otro componente no pigmentado. En ciertas realizaciones, se añade un compuesto de itrio soluble "puro" al baño de electrodeposición. Los compuestos de itrio insolubles y/o los pigmentos de itrio, por otra parte, a menudo se mezclan previamente con el componente de pasta de pigmento antes de la incorporación de la pasta al baño de electrodeposición.

55 En ciertas realizaciones, las composiciones electrodepositables descritas en el presente documento contienen itrio en forma de un solo componente inorgánico que inhibe la corrosión. En otras realizaciones, sin embargo, el itrio se suplementa con otros componentes orgánicos o inorgánicos que inhiben la corrosión tales como calcio, bismuto o polifenoles tales como polímeros con funcionalidad fenol. En ciertas realizaciones, sin embargo, tales composiciones electrodepositables están básicamente o completamente libres de plomo. Como se usa en el presente documento, el término "básicamente libre" cuando se usa con respecto a la ausencia de plomo en la composición de revestimiento que comprende itrio significa que el plomo está presente en la composición en una cantidad tal que no causa una

carga para el medio ambiente.

En ciertas realizaciones, la composición electrodepositable tiene un contenido de sólidos de resina dentro del intervalo de un 5 a un 25 por ciento en peso basado en el peso total de la composición.

5 Como se ha mencionado anteriormente, además de agua, el medio acuoso puede contener un disolvente de coalescencia. Los disolventes de coalescencia útiles incluyen, por ejemplo, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. Los disolventes de coalescencia preferentes 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 un 0,01 y un 25 por ciento, tal como de un 0,05 a un 5 por ciento en peso basado en el peso total del medio acuoso.

10 Además, se pueden incluir en la composición electrodepositable un colorante y, si se desea, diversos aditivos tales como tensioactivos, agentes humectantes o catalizadores. Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/o otra opacidad y/o otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un colorante único o una mezcla de dos o más colorantes.

15 Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o los listados en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), así como composiciones de efecto especial. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humedecible en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar mediante el uso de un vehículo de molido, tal como un vehículo de molido acrílico, el uso del cual resultará familiar para un experto en la materia.

20 Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero no se limitan a, pigmento en bruto de carbazol y dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, de tipo sal (laca colorante), benzoimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol, pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo y las mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden usar de manera intercambiable.

30 Ejemplos de colorantes incluyen, pero no se limitan a, los que están basados en un disolvente y/o en agua tales como verde o azul de ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersados en vehículos miscibles en agua o basados en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

35 Como se ha indicado 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 y/o partículas colorantes de nanopartículas altamente dispersados que producen un color visible y/o una opacidad y/o un efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm.

40 Las nanopartículas se pueden producir por molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos de reserva con un medio de molienda que tiene un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Se identifican ejemplos de dispersiones de nanopartículas y de procedimientos para fabricarlas en la Patente de Estados Unidos N° 6.875.800 B2, que se incorpora en el presente documento como referencia. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y desgaste por frotamiento químico (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de partículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continúa en la que están dispersas "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula.

45 Ejemplos de dispersiones de nanopartículas revestidas con resina y de procedimientos para fabricarlas se identifican en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2005-0287348 A1, presentada el 24 junio de 2004, en la Solicitud Provisional de Patente de Estados Unidos N° 60/482,167 presentado el 24 junio de 2003, y en la Solicitud de Patente de Estados Unidos con Número de Serie 11/337,062, presentada el 20 enero de 2006, que también se incorporan en el presente documento como referencia.

50 Ejemplos de composiciones de efecto especial que se pueden usar incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, opalescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efecto especial adicional pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En ciertas realizaciones, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de

color, de modo que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se ve desde diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efecto de color se identifican en la Patente de Estados Unidos N° 6.894.086, incorporado en el presente documento como referencia. Las composiciones de efecto de color adicional pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que la interferencia se produce por un diferencial del índice de refracción dentro del material y no a causa del diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones, cuando se emplea un pigmento, la relación pigmento a resina está dentro del intervalo de 0,02 a 1:1. Los otros aditivos mencionados anteriormente están presentes a menudo en cantidades de un 0,01 a un 3 por ciento en peso basado en el peso de sólidos de resina.

Después de la electrodeposición, a menudo se calienta el revestimiento para curar la composición depositada. La operación de calentamiento o curado se realiza a menudo a una temperatura en un 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 ciertas realizaciones, el espesor de la película resultante es de 10 a 50 micrómetros.

Como se podrá apreciar por la descripción precedente, la presente invención también se refiere a procedimientos para el revestimiento de un sustrato metálico que comprenden: (a) poner en contacto al menos una parte del sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende (i) una fuente de un metal del grupo IIIB y/o de un metal del grupo IVB; y (ii) una fuente de cobre; y a continuación (b) electrorevestir al menos una parte del sustrato metálico con una composición de revestimiento electrodepositable curable que comprende (i) una resina de formación de película, y (ii) una fuente de itrio.

Además, como se apreciará, la presente invención también se refiere a sustratos metálicos revestidos que comprenden: (a) un revestimiento de pretratamiento formado a partir de una composición de pretratamiento que comprende (i) una fuente de un metal del grupo IIIB y/o de un metal del grupo IVB; y (ii) una fuente de cobre; y (b) un revestimiento depositado sobre al menos una parte del revestimiento de pretratamiento que se forma a partir de una composición que comprende (i) una resina de formación de película y (ii) una fuente de itrio.

Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar la invención, que no se consideran como limitantes de la invención en sus detalles. Todas las partes y porcentajes de los ejemplos, así como en la presente memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo 1

Se limpiaron cuatro paneles de acero laminado en frío (CRS) mediante la pulverización con una solución de Chemkleen 490MX, un limpiador alcalino disponible en PPG Industries, durante dos minutos a 120 °F (48,9 °C). Después de la limpieza alcalina, los paneles se aclararon minuciosamente con agua desionizada. A continuación se secaron dos de estos paneles con una corriente de aire caliente. Los otros dos paneles se sumergieron en una solución de pretratamiento de zirconio durante un minuto a temperatura ambiente. La solución de pretratamiento de zirconio se preparó por dilución de ácido hexafluorozircónico con agua hasta una concentración de 175 ppm (como zirconio) y ajustando el pH a 4,5 con amoníaco diluido. Después del pretratamiento con la solución de pretratamiento de zirconio, los paneles se aclararon minuciosamente con agua desionizada y a continuación se secaron con una corriente de aire caliente. Uno de los paneles que solo se limpiaron y un panel tratado con zirconio se revistieron a continuación con ED 6100H, un electrorevestimiento catódico disponible en PPG Industries que no contiene itrio. Se preparó el baño de revestimiento de ED 6100H y se revistió de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Los otros dos paneles fueron revestidos asimismo con ED 6100H, pero en este caso se añadieron 200 ppm de itrio soluble en forma de sal de ácido sulfámico al baño de ED 6100H. Ambos conjuntos de paneles se curaron de acuerdo con las especificaciones del fabricante.

Después del curado, los paneles se ensayaron para la adhesión del revestimiento usando un instrumento denominado Instrumento de Ensayo de Tracción de Adhesión Neumática o PATTI®, fabricado por Elcometer. El instrumento determina la cantidad de fuerza (en psi) necesaria para provocar un fallo de adhesión. El ensayo se realiza como sigue: 1) pegar un "cabo" de aluminio a la superficie revestida; 2) esperar 24 horas para que el pegamento se cure; 3) aplicar una fuerza de tracción al cabo hasta que se observe un fallo en la adhesión; y 4) registrar la presión que se necesitó para provocar el fallo (presión de estallido). Después de este primer ensayo de adhesión, los paneles revestidos se expusieron a humedad de condensación a 140 °F (60 °C) durante 16 horas. A continuación se realizó el ensayo PATTI en los paneles expuestos. Los resultados de adhesión antes y después de la exposición a la humedad se resumen a continuación en la Tabla I.

Tabla I

Pretratamiento	Itrio en el electrorevestimiento	Presión de estallido PATTI promedio, psi (MPa)	
		Antes de la exposición a humedad	Después de la exposición a humedad
Solo limpieza	0 ppm	1152 (7,94)	669 (4,61)
Solo limpieza	200 ppm	1286 (8,86)	1012 (6,98)
Limpieza + pretratamiento con Zr	0 ppm	1301 (7,11)	922 (6,36)
Limpieza + pretratamiento con Zr	200 ppm	1196 (8,24)	294 (2,03)

Ejemplo 2

5 Cuatro paneles de acero laminado en frío (CRS) se limpiaron mediante la pulverización con una solución de Chemkleen 490MX, durante dos minutos a 120 °F (48,9 °C). Después de la limpieza alcalina, los paneles se aclararon minuciosamente con agua desionizada. Dos de los paneles se sumergieron en una solución de pretratamiento de zirconio durante dos minutos a 120 °F (48,9 °C). La solución de pretratamiento de zirconio se preparó por dilución de ácido hexafluorozircónico con agua hasta una concentración de zirconio de 175 ppm (como zirconio) y ajustando el pH a 4,5 con amoníaco diluido. Los otros dos paneles se sumergieron en una solución de pretratamiento de zirconio con una concentración, temperatura y periodo de tiempo idénticos a los primeros dos paneles, excepto en que esta solución de pretratamiento de zirconio contenía 25 ppm cobre, añadido como cloruro de cobre(II) deshidratado. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento de zirconio, todos los paneles se aclararon de inmediato minuciosamente con agua desionizada y a continuación se secaron con una corriente de aire caliente. A continuación los paneles se electrorevistieron con Powercron CX-6000, un electrorevestimiento catódico que contiene itrio disponible en PPG Industries, de acuerdo con las instrucciones de aplicación del fabricante. Los paneles se sometieron al ensayo de adhesión PATTI mencionado anteriormente, así como a un ensayo de adhesión de corte de trama cruzada, en base a ASTM D3359. Los resultados de corte de trama cruzada se valoraron en una escala de 0 a 10, en la que 0 indica una pérdida completa de pintura, y 10 indica una adhesión perfecta. Como en el ejemplo previo, el ensayo de adhesión se realizó antes y después de la exposición a humedad. Los resultados aparecen a continuación en la Tabla II.

Tabla II

Pretratamiento	Valoración de corte de trama cruzada		Presión de estallido PATTI promedio, psi (MPa)	
	Antes de la exposición a humedad	Después de la exposición a humedad	Antes de la exposición a humedad	Después de la exposición a humedad
Basado en Zr; sin Cu	10	0	1056 (7,28)	109 (0,75)
Basado en Zr con adición de Cu	10	10	1182 (8,15)	729 (5,02)

Ejemplo 3

20 Los paneles laminados en frío se pretrataron como en el Ejemplo 2, recibiendo la mitad de los paneles un pretratamiento de zirconio sin cobre, mientras que la otra mitad recibió un pretratamiento de zirconio que contenía 20 ppm cobre. Los paneles se secaron colocándolos en un horno a 275 °F (135 °C) durante aproximadamente cinco minutos. Posteriormente los paneles se electrorevistieron con uno de dos productos de electrorevestimiento catódico; ED6280C, sin itrio, o ED6550G, un electrorevestimiento que contiene itrio. Ambos productos están disponibles en PPG Industries. Después del electrorevestimiento, los paneles se revistieron a continuación con un revestimiento de automoción de tres capas: imprimación HP77-8554R, capa base EVH 8554R, y acabado TKS-1050AR, todos disponibles en PPG Industries. Después de los procedimientos de revestimiento, los paneles se sometieron al ensayo de humedad de condensación en el que los paneles se cortaron en trama cruzada y se ensayaron antes y después de la exposición a la humedad, como se ha detallado en el ejemplo 2, excepto en que el tiempo de exposición a la humedad fue de 24 horas. Los paneles también se sometieron a un ensayo de remojo en agua en el que los paneles se cortaron en trama cruzada traspasando el sistema de revestimiento por debajo del

metal con once cortes verticales y once cortes horizontales, espaciados 2 milímetros de separación, para obtener una red de 100 cuadrados cada uno de 1 milímetro cuadrado de área. Los paneles se sumergieron en agua a 40 °C durante 10 días. Al final del ensayo los paneles se valoraron según la cuenta del número de cuadrados todavía intactos. Los resultados aparecen en la Tabla III.

Tabla III

Pretratamiento	Itrio en el electrorevestimiento	Valoración de remojo en agua 240 h	Valoración de corte de trama cruzada	
			Antes de la exposición a humedad	Después de la exposición a humedad
Basado en Zr; sin Cu	No	99	10	10
Basado en Zr; sin Cu	Sí	0	10	0
Basado en Zr con adición de Cu	No	99	10	10
Basado en Zr con adición de Cu	Sí	99	10	10

- 5 Los expertos en la materia apreciarán que se podrían realizar cambios en las realizaciones descritas anteriormente sin alejarse del amplio concepto inventivo de las mismas. Se entiende, por lo tanto, que la presente invención no se limita a las realizaciones particulares desveladas, sino que pretende cubrir las modificaciones que están dentro del ánimo y del ámbito de la invención, como se define mediante las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el revestimiento de un sustrato metálico, que comprende:
 - (a) poner en contacto al menos una parte del sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende:
 - 5 (i) una fuente de un metal del grupo IIIB y/o de un metal del grupo IVB, y
 - (ii) una fuente de cobre; y a continuación
 - (b) poner en contacto al menos una parte del sustrato metálico con una composición que comprende
 - (i) una resina de formación de película, y
 - (ii) una fuente de itrio.
- 10 2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el sustrato metálico se selecciona entre el grupo que consiste en acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero electrogalvanizado, acero galvanizado sumergido en caliente, acero galvanizado y recocido, acero metalizado con aleación de cinc, aleación de aluminio, acero metalizado con aluminio, acero metalizado con aleación de aluminio, y magnesio o una aleación del mismo.
- 15 3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento comprende un vehículo que comprende un medio acuoso.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la fuente del metal del grupo IIIB y/o del metal del grupo IVB comprende un compuesto metálico del grupo IIIB y/o IVB que es un compuesto de zirconio, preferentemente ácido hexafluorozircónico; titanio, hafnio; itrio; cerio; o una mezcla de los mismos.
- 20 5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el metal del grupo IIIB y/o el metal del grupo IVB están presentes en la composición de pretratamiento en una cantidad de 10 a 5000 partes por millón de metal, basado en el peso total de los ingredientes de la composición.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la fuente de cobre de la composición de pretratamiento es un compuesto de cobre soluble en agua.
- 25 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se incluye cobre en la composición de pretratamiento en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 5.000 partes por millón de cobre total medido como cobre elemental, basado en el peso total de los ingredientes de la composición.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento no incluye la etapa de depositar una película de fosfato.
- 30 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) de puesta en contacto comprende una etapa de electrorrevestimiento en la que se deposita una composición electrodepositable sobre el sustrato metálico por electrodeposición en la que la composición electrodepositable comprende preferentemente una fase resinosa dispersa en un medio acuoso en la que la fase resinosa comprende: (a) una resina electrodepositable catiónica que contiene grupos de hidrógeno activo, y (b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos de hidrógeno activo de (a).
- 35 10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el itrio está presente en la composición puesta en contacto con el sustrato en la etapa (b) en una cantidad de aproximadamente 10 a 10.000 partes por millón de itrio total medido como itrio elemental, basado en el peso total de los ingredientes de la composición.
11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la composición puesta en contacto con el sustrato en la etapa (b) está básicamente libre de plomo.
- 40 12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la fuente de itrio se selecciona entre el grupo que consiste en acetato de itrio, cloruro de itrio, formiato de itrio, carbonato de itrio, sulfamato de itrio, lactato de itrio, nitrato de itrio, óxido de itrio, bromuro de itrio, hidróxido de itrio, molibdato de itrio, sulfato de itrio, silicato de itrio, oxalato de itrio y una mezcla de los mismos.
13. Un sustrato metálico revestido que comprende:
 - 45 (a) un revestimiento de pretratamiento formado a partir de una composición de pretratamiento que comprende:
 - (i) una fuente de un metal del grupo IIIB y/o de un metal del grupo IVB; y
 - (ii) una fuente de cobre; y
 - 50 (b) un revestimiento depositado sobre al menos una parte del revestimiento de pretratamiento que se forma a partir de una composición que comprende:

- (i) una resina de formación de película; y
- (ii) una fuente de itrio.

5 14. El sustrato de la reivindicación 13, en el que el sustrato metálico se define en la reivindicación 2, o la cantidad del metal del grupo IIIB y/o del metal del grupo IVB se define como en la reivindicación 5, o la cantidad de cobre se define como en la reivindicación 7, o la cantidad de itrio se define como en la reivindicación 10.

15. El sustrato de la reivindicación 13, en el que el sustrato se selecciona entre el grupo que consiste en un cuerpo de automoción, una pieza de automoción y un cierre.