

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 039**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2011 E 11738542 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2593518**

54 Título: **Prelavado de cobre para una composición de revestimiento electrodepositable que contiene itrio**

30 Prioridad:

14.07.2010 US 835788

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

22.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZIEGLER, TERRI L. y
MCMILLEN, MARK**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 549 039 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

Prelavado de cobre para una composición de revestimiento electrodepositable que contiene itrio

5 Antecedentes de la invención

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere en general a un prelavado para una composición de revestimiento electrodepositable que contiene itrio.

Información sobre antecedentes

15 La electrodeposición como método de aplicación de revestimientos supone la deposición de una composición de revestimiento electrodepositable sobre un sustrato conductor, que se encuentra bajo la influencia de un potencial eléctrico aplicado. La electrodeposición se ha vuelto cada vez más importante en la industria de los revestimientos debido a que, en comparación con medios de revestimiento no electroforéticos, la electrodeposición ofrece una mayor utilización de pintura, una mayor protección frente a la corrosión, y una baja contaminación medioambiental.

20 Durante la electrodeposición, la composición de revestimiento electrodepositable se deposita sobre un sustrato que se ha tratado previamente con una solución de pretratamiento, tal como una solución de pretratamiento de fosfato de cinc, antes del proceso de electrodeposición. La etapa de pretratamiento puede proporcionar al material de sustrato un grado adicional de protección frente a la corrosión en comparación con sustratos no tratados. La eliminación de la etapa de pretratamiento antes del proceso de electrodeposición reduciría los costes asociados al revestimiento del sustrato además de eliminar todo subproducto químico que se produjese durante la etapa de pretratamiento. Por
25 otra parte, en una configuración de fábrica automotriz OEM, la eliminación del equipo de pretratamiento significaría que el tamaño de la fábrica posiblemente se podría reducir o que se podría recuperar espacio valioso en la fábrica.

30 Un enfoque para este problema es modificar la composición de revestimiento electrodepositable para que incluya materiales que proporcionan resistencia a la corrosión al material de sustrato sin necesidad de etapa de pretratamiento. Por ejemplo, se ha comprobado que el itrio elemental, añadido a revestimientos de electrodeposición convencionales, proporciona una mejora en la protección frente a la corrosión a acero laminado en frío ("ALF") sin necesidad de etapa de pretratamiento. Para mejorar adicionalmente la adhesión y limitar la cantidad de itrio en el revestimiento de electrodeposición, como se proporciona en la solicitud de patente de Estados Unidos nº
35 12/693.626, que se incorpora en el presente documento por referencia, una composición de revestimiento electrodepositable que contiene itrio que no requiere pretratamiento incluye un polímero de formación de película, itrio, y un material de silano en diversas formas.

40 La presente invención se refiere a un método para mejorar adicionalmente la protección frente a la corrosión en sustratos no pretratados revestidos con una composición de revestimiento electrodepositable que contiene itrio.

Sumario de la invención

45 Un método incluye (a) la puesta en contacto de al menos una parte de un material de sustrato con una solución que comprende una fuente de cobre, en el que la solución está esencialmente libre de una fuente de metales del grupo IIIB y una fuente de metales del grupo IVB; y (b) después de la etapa (a), la puesta en contacto de al menos una parte del sustrato con una composición de revestimiento electrodepositable que comprende (i) una resina de formación de película y (ii) una fuente de itrio.

50 Descripción detallada de la invención

55 Como se usa en el presente documento, a menos que se especifique expresamente lo contrario, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes se deben leer como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. El plural engloba el singular, y viceversa. Como se usa en el presente documento, "pluralidad" significa dos o más.

Como se usa en el presente documento, "incluye" y términos similares significan "que incluye sin limitación".

60 Cuando se hace referencia a cualquier intervalo de valores numéricos, se debe entender que dichos intervalos incluyen todos y cada uno de los números y/o fracciones entre el intervalo máximo y mínimo indicado.

Como se usa en el presente documento, "peso molecular" significa el peso molecular promedio en peso (M_w) como se determina mediante cromatografía de permeación de gel.

65 Como se usa en el presente documento, el término "curar" se refiere a un revestimiento en el que cualquier componente reticulable de la composición está al menos parcialmente reticulado. En ciertas realizaciones, la

densidad de reticulación de los componentes reticulables (es decir, el grado de reticulación) oscila entre el 5 % y el 100 %, tal como entre el 35 % y el 85 %, o en algunos casos, entre el 50 % y el 85 % de la reticulación total. El experto en la materia entiende que la presencia y grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, se pueden determinar mediante diferentes métodos, tales como análisis termomecánico dinámico (DMTA) usando un analizador Polymer Laboratories MK III DMTA en nitrógeno.

Como se usa en el presente documento, el término "esencialmente libre" se refiere a una composición química que contiene menos de 10 ppm aproximadamente del componente mencionado. Así, por ejemplo, una composición de revestimiento electrodepositable que está "esencialmente libre" de un material particular (tal como un metal del grupo III o del grupo IV) está previsto que no contenga el material particular, pero puede incluir pequeñas porciones de dicho material en forma de impurezas de un componente añadido a la composición de revestimiento electrodepositable o se puede haber incluido involuntariamente durante el proceso de fabricación o aplicación.

La referencia a cualquier monómero(s) en el presente documento se refiere en general a un monómero que se pueda polimerizar con otro compuesto polimerizable tal como otro monómero o polímero. A menos que se indique lo contrario, se debe apreciar que una vez que los componentes monoméricos reaccionen entre sí para formar el compuesto, el compuesto comprenderá los restos de los componentes monoméricos.

Sustrato

Los sustratos adecuados que se pueden revestir con las composiciones de revestimiento electrodepositables que contienen itrio de la presente invención incluyen, sin limitación, sustratos metálicos, sustratos de aleaciones metálicas, y/o sustratos que se hayan metalizado, tales como plástico galvanizado con níquel. En algunas realizaciones, el metal o la aleación metálica pueden ser aluminio y/o acero. Por ejemplo, el sustrato de acero podría ser acero laminado en frío, acero electrogalvanizado, o acero galvanizado sumergido en caliente. Además, en algunas realizaciones, el sustrato puede comprender una parte de un vehículo tal como una estructura vehicular (por ejemplo, sin limitación, una puerta, un panel de la carrocería, la tapa del maletero, el panel de techo, el capó, y/o el techo) y/o un bastidor vehicular. Como se usa en el presente documento, "vehículo" o sus variaciones incluye, pero no está limitado a, vehículos terrestres civiles, comerciales, y militares tales como coches, motocicletas, y camiones.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento electrodepositable de la presente invención se aplica sobre un sustrato desnudo (es decir, no pretratado).

Limpieza y prelavado de cobre

Los materiales de sustrato desnudos adecuados, preferentemente en forma de panel, preferentemente se limpian mediante pulverización con una solución de un limpiador alcalino para eliminar cualquier aceite u otros restos. El Chemkleen 166 m/c, un limpiador alcalino disponible en PPG Industries, es un limpiador alcalino ejemplar. Después de la limpieza alcalina, los materiales de sustrato desnudos se aclararon abundantemente con agua desionizada.

A continuación, una solución se puede poner en contacto con el material de sustrato desnudo mediante cualquiera de varias técnicas, incluyendo, por ejemplo, sumersión o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, cepillado, o revestimiento con rodillo. En ciertas realizaciones, se usa una técnica de sumersión o inmersión y la solución, cuando se aplica al sustrato metálico, se encuentra a una temperatura que oscila entre temperatura ambiente aproximadamente y una temperatura ligeramente elevada de hasta 140 °F aproximadamente (de 15 a 60 °C aproximadamente). El tiempo de contacto con frecuencia es de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos. Después de la extracción del sustrato desnudo de la solución, si se desea, el sustrato se puede aclarar con agua y se puede secar.

La solución mencionada anteriormente con frecuencia es una solución acuosa de un compuesto de cobre soluble en agua. De aquí en adelante la solución se puede denominar solución o solución de prelavado de cobre. Ejemplos específicos de compuestos de cobre solubles en agua, que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, cianuro de cobre, cianuro de cobre y potasio, sulfato de cobre, nitrato de cobre, pirofosfato de cobre, tiocianato de cobre, etilendiaminotetraacetato de cobre disódico tetrahidratado, bromuro de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloruro de cobre, fluoruro de cobre, gluconato de cobre, citrato de cobre, lauroilsarcosinato 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 sódica de cobre, fluorosilicato de cobre, fluoroborato de cobre y yodato de cobre, así como las 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 de ácido oxálico a ácido subérico, y sales de cobre de ácidos hidroxicarboxílicos, incluyendo ácido glicólico, láctico, tartárico, málico y cítrico.

En algunas otras realizaciones, el compuesto de cobre soluble en agua es sulfato de cobre o nitrato de cobre. En otras realizaciones más, el compuesto de cobre soluble en agua es una mezcla de compuestos de cobre solubles en agua tales como una mezcla de nitrato de cobre y sulfato de cobre.

En ciertas realizaciones, el compuesto de cobre se añade en forma de sal compleja de cobre tal como $K_3Cu(CN)_4$ o Cu-EDTA, que puede estar presente de forma estable en la solución *per se*, pero también es posible que forme un complejo de cobre que puede estar presente de forma estable en la solución al combinar un agente complejante con un compuesto que es difícilmente soluble *per se*. Sus ejemplos incluyen un complejo de cianuro de cobre formado por combinación de CuCN y KCN o una combinación de CuSCN y KSCN o KCN, y un complejo de Cu-EDTA formado por una combinación de $CuSO_4$ y EDTA.2Na.

Con respecto al agente de complejación, se puede usar un compuesto que puede formar un complejo con iones de cobre; sus ejemplos incluyen compuestos inorgánicos, tales como compuestos de cianuro y compuestos de tiocianato, y ácidos policarboxílicos, y sus ejemplos específicos incluyen ácido etilendiaminotetraacético, sales del ácido etilendiaminotetraacético, tales como dihidrógeno etilendiamintetraacetato 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 etilendiamintetrametilenfosfónico, y glicina.

En ciertas realizaciones, el metal de cobre electropositivo está incluido en la solución en una cantidad de al menos 1 parte por millón ("ppm"), tal como al menos 50 ppm, o en algunos casos, al menos 100 ppm del metal de cobre total (medido como cobre elemental). En ciertas realizaciones, el metal de cobre está incluido en la solución en una cantidad no superior a 5000 ppm, tal como no superior a 1000 ppm, o en algunos casos, no superior a 500 ppm del metal de cobre total (medido como cobre elemental). La cantidad de metal de cobre electropositivo en la solución puede oscilar entre cualquier combinación de los valores mencionados, incluidos los valores mencionados. En ciertas realizaciones, el metal de cobre incluido en la solución se encuentra entre 5 y 100 ppm aproximadamente del metal de cobre total (medido como cobre elemental), basado en el peso total de los ingredientes en la solución.

Además del compuesto de cobre soluble en agua y de agentes de complejación opcionales, la solución utilizada en ciertas realizaciones de la presente invención también puede incluir otros aditivos. Por ejemplo, se puede usar un estabilizante, tal como 2-mercaptobenzotiazol. Otros materiales opcionales incluyen tensioactivos que funcionan como antiespumantes o agentes de humectación del sustrato. Se pueden usar tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros, o no iónicos. También son adecuadas mezclas compatibles de dichos materiales. Los tensioactivos antiespumantes con frecuencia se encuentran presentes a niveles de hasta el 1 %, tal como hasta el 0,1 % en volumen, y los agentes de humectación con frecuencia se encuentran presentes a niveles de hasta el 2 %, tal como hasta el 0,5 % en volumen, basado en el volumen total de la solución.

Tensioactivos no iónicos ejemplares que se pueden usar incluyen etoxilato de nonilfenol o etoxilato de octilfenol, tal como Triton™ X-100, disponible en Dow Chemical Corporation, o un alcohol etoxilado, tal como Tomadol 1-9 disponible en Air Products. Un tensioactivo catiónico ejemplar que se puede usar es Tomamine Q-14-2 disponible en Air Products.

En ciertas realizaciones, la solución utilizada en ciertas realizaciones de la presente invención tiene un pH durante su aplicación inferior a 6 aproximadamente (es decir, inferior al límite superior de solubilidad del compuesto de cobre en la solución) y más preferentemente inferior a 4,5 aproximadamente, y lo más preferentemente inferior a 3 aproximadamente. En ciertas realizaciones, el pH de la solución se mantiene con la inclusión de un ácido. El pH de la solución se puede ajustar usando ácidos minerales, tales como ácido clorhídrico, ácido fluorobórico, ácido nítrico y ácido fosfórico, incluidas sus mezclas; ácidos orgánicos, tales como ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, ácido sulfúrico, ácido sulfónico, o sus mezclas; y bases solubles en agua o dispersables en agua, tales como hidróxido sódico, hidróxido de amonio, amoníaco, o aminas tales como trietilamina, metiletilamina, o sus mezclas.

En otras realizaciones adicionales, en la solución se puede incluir tanto un tensioactivo como se ha descrito en el párrafo anterior, como un ácido como el descrito anteriormente para formar la solución que tiene un pH durante su aplicación inferior a 5 aproximadamente, o más preferentemente inferior a 4,5 aproximadamente, o lo más preferentemente inferior a 3 aproximadamente.

En una realización preferida, la solución incluye un compuesto de cobre soluble en agua, ácido fosfórico, y un tensioactivo no iónico y tiene un pH de 3 aproximadamente. En estas realizaciones preferidas, el compuesto de cobre soluble en agua, preferentemente nitrato de cobre o sulfato de cobre, tiene un contenido de cobre de 5 a 100 ppm aproximadamente en la solución, basado en el peso total de los ingredientes en la solución.

Composición de revestimiento electrodepositable

La presente invención también se refiere al posterior revestimiento del material de sustrato con una composición de revestimiento electrodepositable que incluye (i) un compuesto de formación de película y (ii) una fuente de itrio. En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento electrodepositable se puede formar de acuerdo con la solicitud de patente de Estados Unidos nº 12/693.626, que se incorpora en el presente documento por referencia, y también puede incluir (iii) un silano que no contiene un doble enlace etilénicamente insaturado. En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento se puede formar de acuerdo con la solicitud de patente de Estados Unidos nº 12/693.626 y además también puede incluir (iii) un aminosilano, que puede o puede no contener un doble enlace etilénicamente insaturado.

En ciertas realizaciones, cuando el polímero de formación de película comprenda un grupo funcional reactivo, la composición de revestimiento además comprende (iv) un agente de curado que es reactivo con un grupo funcional reactivo del polímero de formación de película.

5 Como componente (i) se pueden usar una amplia variedad de polímeros de formación de película, que son conocidos en la materia, siempre que los polímeros sean "dispersables en agua". Como se usa en el presente documento, "dispersables en agua" significa que un material está adaptado para su solubilización, dispersión, y/o emulsificación en agua. Los polímeros de formación de película usados en la presente invención son de naturaleza iónica. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el polímero de formación de película es catiónico. En otras palabras, el polímero de formación de película comprende grupos de sales catiónicas, en general preparadas mediante la neutralización de un grupo funcional sobre el polímero de formación de película con un ácido, que permite que el polímero de formación de película sea electrodepositado sobre un cátodo.

15 Ejemplos de polímeros de formación de película adecuados para su uso en composiciones de revestimiento por electrorrevestimiento catiónico incluyen, sin limitación, polímeros catiónicos derivados de un poliepóxido, un acrílico, un poliuretano, y/o un poliéster. En ciertas realizaciones, el polímero de formación de película comprende grupos funciones reactivos. Como se usa en el presente documento, la frase "grupo funcional reactivo" significa hidroxilo, carboxilo, carbamato, epoxi, isocianato, acetoacetato, sal de amina, mercaptano, o sus combinaciones. Cabe señalar que en algunas realizaciones, el polímero de formación de película es un copolímero de los polímeros enumerados en la frase anterior. En algunas realizaciones, el polímero catiónico se puede obtener mediante la reacción de un polímero que contiene poliepóxido con un formador de un grupo salino catiónico. Como se usa en el presente documento, "formador de un grupo salino catiónico" significa un material que es reactivo con los grupos epoxi y que se puede acidificar antes, durante, o después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos salinos catiónicos. Los materiales adecuados que se pueden usar como formador de un grupo salino catiónico incluyen aminas tales como aminas primarias o secundarias, que se pueden acidificar después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sales de amina, o aminas terciarias, que se pueden acidificar antes de la reacción con los grupos epoxi y que después de la reacción con los grupos epoxi forman grupos de sales de amonio cuaternario. Ejemplos de otros formadores de un grupo salino catiónico son sulfuros que se pueden mezclar con ácido antes de la reacción con los grupos epoxi y forman grupos de sales de sulfonio ternario tras la posterior reacción con los grupos epoxi.

En ciertas realizaciones, el polímero de formación de película (i) que se usa en la presente invención comprende el producto de reacción de un compuesto epoxi funcional (por ejemplo, EPON 880) y un material fenólico que contiene grupos hidroxilo tal como bisfenol A, que es un fenol polihídrico. En algunas realizaciones, el polímero de formación de película (i) descrito en la frase anterior se puede hacer reaccionar con una amina, tal como aminopropildietanolamina (APDEA) y dimetilaminopropilamina (DMAPA), para hacer que el polímero de formación de película sea dispersable en agua. En ciertas realizaciones, se puede hacer reaccionar cetimina con el esqueleto del polímero de formación de película formando así brazos de cetimina que se extienden colgando del esqueleto. Cuando el polímero se dispersa en una mezcla de agua/ácido, los brazos de cetimina se hidrolizarán y formarán aminas primarias. Por consiguiente, en algunas realizaciones, las composiciones de revestimiento electrodepositables que se desvelan en las patentes de Estados Unidos nº 5.633.297, 5.820.987, y/o 5.936.012 se pueden usar con la presente invención.

45 Como componente (ii) en la presente invención se pueden usar diversos compuestos de itrio. Por ejemplo, los compuestos de itrio pueden incluir, sin limitación, formiato de itrio, acetato de itrio, lactato de itrio, sulfamato de itrio, metanosulfonato de itrio, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el itrio comprende ≤ 5 % en peso de los sólidos de resina totales de la composición de revestimiento electrodepositable. En otras realizaciones, el itrio comprende $\geq 0,15$ % en peso de los sólidos de resina totales de la composición de revestimiento electrodepositable. En ciertas realizaciones, la cantidad de itrio puede oscilar entre cualquier combinación de valores, que se han mencionado en las frases anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la cantidad de itrio puede oscilar entre el 0,20 % en peso y el 2 % en peso de los sólidos de resina totales de la composición de revestimiento electrodepositable.

55 Si (i) el polímero de formación de película comprende grupos funcionales reactivos, tales como los descritos anteriormente, entonces la composición de revestimiento electrodepositable además puede comprender (iv) un agente de reticulación ("agente de curado") que es reactivo con los grupos funcionales reactivos del polímero. Los agentes de reticulación adecuados incluyen, sin limitación, aminoplastos, poliisocianatos (incluyendo isocianatos bloqueados), poliepóxidos, beta-hidroxiálquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales funcionales ácidos organometálicos, poliaminas, poliamidas, carbonatos cíclicos, siloxanos, o sus combinaciones. En algunas realizaciones, el agente de curado puede comprender entre el 30 % en peso y el 40 % en peso de los sólidos de resina totales de la composición de revestimiento.

65 En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento electrodepositable además puede comprender (v) un catalizador de curado, que se puede usar para catalizar la reacción entre el agente de reticulación y los grupos funcionales reactivos del polímero de formación de película. Los catalizadores de curado adecuados que se pueden usar como componente (v) incluyen, sin limitación, compuestos de organoestaño (por ejemplo, óxido de

dibutylestaño, óxido de dioctylestaño) y sus sales (por ejemplo, diacetato de dibutylestaño); otros óxidos metálicos (por ejemplo, óxidos de cerio, circonio y/o bismuto) y sus sales (por ejemplo, sulfamato de bismuto y/o lactato de bismuto), guanidina bicíclica (como se desvela en la solicitud de patente de Estados Unidos nº 11/835.600), o sus combinaciones.

5 La composición de revestimiento electrodepositable desvelada en el presente documento normalmente se suministra en forma de dos componentes: (1) un vehículo principal ("alimentación de resina clara") y (2) un vehículo de molienda ("pasta de pigmento"). En general, (1) el vehículo principal comprende (a) un polímero de formación de película ("una resina que contiene grupos salinos iónicos que contienen hidrógenos activos"), (b) un agente de reticulación, y (c) cualquier componente no pigmentado adicional dispersable en agua (por ejemplo, catalizadores, fotoestabilizantes de amina impedida). En general, (2) el vehículo de molienda comprende (d) uno o más pigmentos (por ejemplo, dióxido de titanio, negro de humo), (e) una resina de molienda dispersable en agua, que puede ser idéntica o diferente del polímero de formación de película, y opcionalmente, (f) aditivos tales como catalizadores, antioxidantes, biocidas, antiespumantes, tensioactivos, agentes humectantes, adyuvantes de dispersión, arcillas, fotoestabilizantes de amina impedida, absorbentes y estabilizantes de luz UV, o sus combinaciones. Se puede preparar un baño de electrodeposición que contiene la composición de revestimiento electrodepositable de la presente invención mediante la dispersión de los componentes (1) y (2) en un medio acuoso que puede comprender agua y, normalmente, disolventes coalescentes. El (ii) itrio y/o el (iii) silano, que se usan en la composición de revestimiento electrodepositable de la presente invención, se pueden incorporar al vehículo principal, al vehículo de molienda, o se pueden añadir posteriormente al baño preparado con los componentes (1) y (2). De manera alternativa, los componentes (1) y (2) también se pueden suministrar en forma de componente individual.

Sistema de revestimiento electrodepositable

25 La composición de revestimiento electrodepositable descrita en el presente documento se puede aplicar sola o como parte de un sistema de revestimiento que se puede depositar sobre una serie de sustratos diferentes. El sistema de revestimiento normalmente comprende una serie de capas de revestimiento. Normalmente se forma una capa de revestimiento cuando una capa de revestimiento que se encuentra depositada sobre el sustrato se cura sustancialmente por métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, mediante calentamiento térmico).

30 Después de que la composición de revestimiento electrodepositable se haya curado, se aplica una composición de revestimiento de imprimación de relleno sobre al menos una parte de la composición de revestimiento electrodepositable. La composición de revestimiento de imprimación de relleno normalmente se aplica a la capa de revestimiento electrodepositable y se cura antes de que se aplique una composición de revestimiento posterior sobre la composición de revestimiento de imprimación de relleno.

35 La capa de imprimación de relleno que resulta de la composición de revestimiento de imprimación de relleno sirve para mejorar la resistencia al desconchado del sistema de revestimiento así como adyuvante en el aspecto de las capas aplicadas posteriormente (por ejemplo, composición de revestimiento que confiere color y/o composición de revestimiento esencialmente transparente). Como se usa en el presente documento, "imprimación de relleno" se refiere a una composición de imprimación para su uso bajo una composición de revestimiento aplicada posteriormente, incluye materiales tales como resinas de formación de película termoplásticas y/o de reticulación (por ejemplo, termoendurecidas) conocidas en general en la técnica de las composiciones de revestimiento orgánicas. Las composiciones de revestimiento de imprimación y de imprimación de relleno adecuadas incluyen capas de imprimación aplicadas mediante pulverización, como es sabido por los expertos en la materia. Ejemplos de capas de imprimación adecuadas incluyen diversas disponibles en PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa., tales como DPX-1791, DPX-1804, DSPX-1537, GPXH-5379, OPP-2645, PCV-70118, y 1177-225A. Otra composición de revestimiento de imprimación de relleno adecuada que se puede utilizar en la presente invención es la imprimación de relleno descrita en la solicitud de patente de Estados Unidos nº 11/773.482, que se incorpora en su totalidad en el presente documento por referencia.

40 Cabe señalar que en algunas realizaciones, la composición de revestimiento de imprimación de relleno no se usa en el sistema de revestimiento. Por tanto, sobre la composición de revestimiento electrodepositable curada se puede aplicar directamente una composición de revestimiento base que confiere color.

55 En algunas realizaciones, una composición de revestimiento que confiere color (de aquí en lo sucesivo, "capa base") se deposita sobre al menos una parte de la capa de revestimiento de imprimación de relleno (si está presente). En la presente invención se puede usar cualquier composición de revestimiento de capa base conocida en la técnica. Cabe señalar que estas composiciones de revestimiento de capa base normalmente comprenden un colorante.

60 En ciertas realizaciones, una composición de revestimiento esencialmente transparente (de aquí en lo sucesivo, "capa transparente") se deposita sobre al menos una parte de la capa de revestimiento de capa base. Como se usa en el presente documento, una capa de revestimiento "esencialmente transparente" es esencialmente transparente y no opaca. En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento esencialmente transparente puede comprender un colorante pero no en una cantidad tal que haga que la composición de revestimiento transparente se vuelva opaca (no esencialmente transparente) después de que se haya curado. En la presente invención se puede usar

cualquier composición de revestimiento de capa transparente conocida en la técnica. Por ejemplo, en el sistema de revestimiento se puede usar la composición de revestimiento de capa transparente que se describe en las patentes de Estados Unidos nº 5.989.642, 6.245.855, 6.387.519, y 7.005.472, que se incorporan en su totalidad en el presente documento por referencia. En ciertas realizaciones, una composición de revestimiento esencialmente
 5 transparente también puede comprender una partícula, tal como una partícula de sílice, que se encuentra dispersa en la composición de revestimiento de capa transparente (tal como en la superficie de la composición de revestimiento de capa transparente después del curado).

Una o más de las composiciones de revestimiento descritas en el presente documento pueden comprender
 10 colorantes y/u otros materiales opcionales, que son conocidos en la técnica de revestimientos de superficie formulada. Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que confiera color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como en forma de partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas (por ejemplo, escamas de aluminio). En la composición de revestimiento descrita en el presente documento se puede
 15 usar un colorante individual o una mezcla de dos o más colorantes.

Ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, tinturas y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o listados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que sea insoluble pero humectable en las
 20 condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y por estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se puede incorporar a los revestimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, con cuyo uso estará familiarizado el experto en la materia.

Pigmentos y/o composiciones de pigmentos ejemplares incluyen, pero no están limitados a, pigmento en bruto de dioxazina carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo salino (lacas), bencimidazolona, de condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol
 25 pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, quinoftalona, diceto pirrolo pirrol rojo ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo y sus mezclas. Los términos "pigmento" y "agente de relleno de color" se pueden utilizar indistintamente.

Tinturas ejemplares incluyen, pero no están limitadas a, las que son a base de disolvente y/o de base acuosa tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Tintes ejemplares incluyen, pero no están limitados a, pigmentos dispersos en vehículos de base acuosa o miscibles 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 de Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de dispersión que incluye, pero no está
 40 limitada a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes y/o partículas colorantes de nanopartículas muy dispersas 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 o tinturas que tienen un tamaño de partícula inferior a 150 nm, tal como inferior a 70 nm, o inferior a 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir mediante la molienda de pigmentos de serie orgánicos o inorgánicos con medios
 45 de molienda que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas y métodos para su preparación se encuentran identificados en la patente de Estados Unidos nº 6.875.800, que se incorpora en el presente documento por referencia. Las dispersiones de nanopartículas también se puede producir mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una
 50 dispersión de nanopartículas revestidas de resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas de resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas de compuesto" discretas, que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Dispersiones ejemplares de nanopartículas revestidas de resina y métodos para su preparación se encuentran identificados en la publicación de patente de Estados Unidos nº 2005/0287348, presentada el 24 de junio de 2004, la
 55 solicitud provisional de Estados Unidos nº 60/482.167 presentada el 24 de junio de 2003, y la solicitud de patente de Estados Unidos nº 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006, que también se incorporan en el presente documento por referencia.

Composiciones de efectos especiales ejemplares que se pueden usar incluyen pigmentos y/o composiciones que
 60 producen uno o más efectos visuales tales como reflectancia, brillo perlado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se observa a diferentes ángulos.
 65 Composiciones de efectos de color ejemplares se identifican en la patente de Estados Unidos nº 6.894.086, que se incorpora en el presente documento por referencia. Composiciones con efectos de color adicionales 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 se produzca interferencia por una diferencia en el índice de refracción dentro del material y no debido a la diferencia en el índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

5 En ciertas realizaciones no limitantes, en la composición de revestimiento descrita en el presente documento se puede usar una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar mediante exposición a radiación de una longitud de onda específica. Cuando la composición se excita, la estructura molecular se modifica y la estructura alterada presenta un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se interrumpe la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver al estado de reposo, en el cual se recupera el color original de la composición. En una realización no limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en estado no excitado y presentar color en estado excitado. Puede aparecer un cambio de color total de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles ejemplares incluyen tinturas fotocromáticas.

20 En una realización no limitante, la composición fotosensible y/o composición fotocromática se puede asociar y/o unir al menos parcialmente, tal como mediante enlace covalente, a un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En contraste con algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocromática asociada y/o unida al menos parcialmente a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, tiene una migración mínima fuera del revestimiento. Composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas ejemplares y métodos para su preparación se encuentran identificados en la solicitud de patente de Estados Unidos nº 10/892.919, presentada el 16 de julio de 2004.

25 En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para conferir el efecto visual y/o de color deseado. El colorante puede comprender entre el 1 y el 65 % en peso de las presentes composiciones, tal como entre el 3 y el 40 % en peso o entre el 5 y el 35 % en peso, con el porcentaje en peso que se basa en el peso total de las composiciones.

30 Las composiciones de revestimiento pueden comprender otros materiales opcionales muy conocidos en la técnica de revestimientos de superficie formulada, tales como plastificantes, antioxidantes, fotoestabilizantes de amina impedida, absorbentes y estabilizantes de luz UV, tensioactivos, agentes para el control del flujo, agentes tixotrópicos tales como arcilla de bentonita, pigmentos, agentes de relleno, codisolventes orgánicos, catalizadores, incluyendo ácidos fosfónicos y otros aditivos habituales.

35 Además de los materiales descritos anteriormente, la composición de revestimiento también puede comprender un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos que se pueden usar en la composición de revestimiento incluyen cualquiera de los listados en los párrafos anteriores así como acetato de butilo, xileno, metiletilcetona, o sus combinaciones.

45 Además se apreciará que una o más de las composiciones de revestimiento que forman las diversas capas de revestimiento descritas en el presente documento pueden ser composiciones de "un componente" ("1K"), "dos componentes" ("2K"), o incluso multicomponente. Se entiende que una composición 1K se refiere a una composición en la que todos los componentes de revestimiento se mantienen en el mismo contenedor después de su fabricación, durante el almacenamiento, etc. Se entiende que una composición 2K o multicomponente se refiere a una composición en la que diversos componentes se mantienen por separado hasta justo antes de su aplicación. Una composición de revestimiento 1K o 2K se puede aplicar a un sustrato y se puede curar mediante cualquier medio convencional, tal como por calentamiento, aire forzado, y similar.

50 Las composiciones de revestimiento que forman las diversas capas descritas en el presente documento se pueden depositar o aplicar sobre el sustrato usando cualquier técnica conocida en la materia. Por ejemplo, las composiciones de revestimiento se pueden aplicar al sustrato mediante cualquiera de varios métodos que incluyen, sin limitación, pulverización, cepillado, inmersión, y/o revestimiento por rodillo, entre otros métodos. Cuando se aplican una pluralidad de composiciones de revestimiento sobre el sustrato, cabe señalar que una composición de revestimiento se puede aplicar sobre al menos una parte de una composición de revestimiento subyacente después de que la composición de revestimiento subyacente se haya curado o antes de que la composición de revestimiento subyacente se haya curado. Si la composición de revestimiento se aplica sobre una composición de revestimiento subyacente que no se ha curado, ambas composiciones de revestimiento se pueden curar simultáneamente.

60 Las composiciones de revestimiento se pueden curar usando cualquier técnica conocida en la materia tal como, sin limitación, energía térmica, radiación infrarroja, ionizante o actínica, o cualquiera de sus combinaciones. En ciertas realizaciones, la operación de curado se puede realizar a temperaturas de ≥ 10 °C. En otras realizaciones, la operación de curado se puede realizar a temperaturas de ≤ 246 °C. En ciertas realizaciones, la operación de curado se puede realizar a temperaturas que oscilan entre cualquier combinación de valores, que se han mencionado en las frases anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, la operación de curado se puede realizar a

temperaturas que oscilan entre 120 °C-150 °C. No obstante, cabe señalar que se pueden usar temperaturas inferiores o superiores según sea necesario para activar los mecanismos de curado.

En ciertas realizaciones, una o más de las composiciones de revestimiento descritas en el presente documento es una composición de revestimiento curable por humedad a baja temperatura. Como se usa en el presente documento, "curable por humedad a baja temperatura" se refiere a composiciones de revestimiento que, después de su aplicación a un sustrato, son capaces de curarse en presencia de aire ambiental, el aire que tiene una humedad relativa del 10 % al 100 %, tal como del 25 % al 80 %, y una temperatura en el intervalo de -10 °C a 120 °C, tal como de 5 °C a 80 °C, en algunos casos de 10 °C a 70 °C y, en otros casos, de 15 °C a 40 °C.

El espesor de la película seca de las capas de revestimiento descritas en el presente documento puede oscilar entre 0,1 µm y 500 µm. En otras realizaciones, el espesor de la película seca puede ser de ≤ 125 µm, tal como ≤ 80 µm. Por ejemplo, el espesor de la película seca puede oscilar entre 15 µm y 60 µm.

Aunque se han descrito con detalle realizaciones específicas de la invención, los expertos en la materia apreciarán que en vista de las enseñanzas generales de la divulgación se pueden desarrollar diversas modificaciones y alternativas a esos detalles. Por consiguiente, las disposiciones particulares desveladas pretenden ser únicamente ilustrativas y no limitantes en lo que respecta al ámbito de la invención que se ha de proporcionar en toda la amplitud de las reivindicaciones adjuntas y todos y cada uno de sus equivalentes.

Ejemplos

Ejemplo A

Resina catiónica A: Se preparó una resina catiónica a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes: 1039,8 g de agente de reticulación 1 (véase descripción a continuación), 55,0 g de Macol 98 B (polioli de óxido de etileno Bisfenol A-6 disponible en BASF Corporation), 69,6 g de dietilenglicol monobutiléter formal, 528,7 g de Epon 828 (resina epoxi disponible en Resolution Performance Products), 203,9 g de bisfenol A, y 0,18 g de Tetronic 150R1 (disponible en BASF Corporation), se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, una sonda de medición de la temperatura, una manta de N₂ y una trampa Dean-Stark. La mezcla se calienta a 75 °C y se añaden 34,7 g de dietanolamina. La mezcla produce la exotermia hasta ~80 °C y se mantiene durante 30 minutos después de la adición de la dietanolamina. Se añaden 80,3 g de aminopropil dietanolamina, la temperatura se ajusta a 132 °C y la mezcla se mantiene entonces a esta temperatura durante 2 horas mientras se recogen 30 g aproximadamente de disolvente en la trampa Dean-Stark. Se vertieron 1680 g de esta mezcla en una mezcla de 30,5 g de ácido sulfámico, 1181 g de agua desionizada, 1,15 g de ácido láctico al 88 % y 66,3 g de resina aditiva 1 (descripción más abajo). La mezcla se agita durante 30 minutos. Se añaden 1183 g de agua desionizada y se mezcla bien. Se añaden 1000 g de agua desionizada y se mezcla bien. El disolvente y el agua se eliminan por destilación al vacío, y los sólidos de la dispersión acuosa resultante se ajustan al 39 %. El contenido de metilisobutilcetona de la dispersión es inferior al 0,2 %.

Se prepara el agente de reticulación 1 mediante la adición de 1320 g (10 eq.) de Desmodur LS 2096 (isocianato tipo MDI disponible en Bayer Corporation) a una mezcla de 92 g de etanol, 456 g de propilenglicol, 740 g de Macol 98 B (véase más arriba), y 486 g de dietilenglicol monobutil éter formal y 93 g de metilisobutilcetona. Se usan 68 g de metilisobutilcetona como lavado para el isocianato. Se deja que la temperatura aumente a 115 °C y la mezcla se mantiene hasta que el espectro infrarrojo indica la ausencia de isocianato.

Descripción de la resina aditiva 1

1	MAZEEN 355 70 ¹	1423,49
2	ácido acético	15,12
3	Dilaurato de dibutilestaño	1,52
4	Toluendiisocianato 80/20	200,50
5	ácido sulfámico	79,73
6	H ₂ O desionizada	1623,68
7	H ₂ O desionizada	766,89
¹ Amina diol funcional de peso equivalente de amina 1131 disponible en BASF Corporation		

Los artículos 1 y 2 se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, una sonda de medición de temperatura y una manta de N₂ y se mezcla durante 10 minutos. Se añade el artículo 3 y a continuación se carga el artículo 4 durante 1 hora aproximadamente permitiendo que la mezcla de reacción produzca la exotermia hasta una temperatura máxima de 100 °C. La mezcla se mantiene a 100 °C hasta que el espectro de infrarrojo indica la ausencia de isocianato (aproximadamente 1 hora). Se vierten 1395 g de la mezcla de reacción en una mezcla de los artículos 5 y 6 y se mezcla durante 1 hora. A continuación se añade el artículo 7 durante 1 hora aproximadamente y se mezcla durante 1 hora aproximadamente. La solución acuosa resultante (resina aditiva 1)

tenía un contenido de sólidos del 36 % aproximadamente.

Ejemplo B

5 **Resina de molienda:** Este ejemplo describe la preparación de una sal de amonio cuaternario que contiene resina de molienda de pigmento. El Ejemplo B-1 describe la preparación de un agente de cuaternización de sal de amina ácida y el Ejemplo B-2 describe la preparación de un polímero que contiene un grupo epoxi que posteriormente se cuaterniza con la sal de amina ácida del Ejemplo B-1.

10 B-1 El agente de cuaternización de sal de amina ácida se preparó usando el siguiente procedimiento:

nº	Materiales	Partes
1	Dimetil etanolamina	445
2	PAPI 290 disponible en Dow Chemical Co.	660
3	Butil Carbitol Formal disponible en BASF Corp.	22,1
4	Ácido láctico acuoso al 88 %	512
5	Agua DI	2136,11

15 El material 1 se cargó en un matraz de 5 litros equipado adecuadamente. A continuación se cargó el material 2 con agitación suave durante un período de 1,5 horas, seguido por el lavado del material 3. Durante esta adición, la mezcla de reacción se dejó producir la exotermia hasta una temperatura de 89 °C aproximadamente y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora aproximadamente hasta completar la reacción del isocianato determinada por espectroscopía infrarroja. En ese momento, se añadió material 4 en un período de 25 minutos, seguido de material 5. La temperatura de reacción se mantuvo a 80 °C aproximadamente durante 6 horas aproximadamente hasta que se obtuvo un índice de acidez fijo de 70,6.

20 B-2 El polímero que contiene un grupo de sal de amonio cuaternario se preparó usando el siguiente procedimiento.

nº	Materiales	Partes
1	Bisfenol A diglicidil éter disponible en Resolución Chemical Co. como Epon 828	528,8
2	Bisfenol A	224,9
3	Butil Carbitol Formal	83,7
4	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,5
5	Butil Carbitol Formal	164,9
6	Agente de cuaternización de amina ácida de B-1	418,4
7	Agua DI	1428,1
8	Butil Carbitol Formal	334,7

25 El material 1 se cargó en un matraz de 5 litros equipado adecuadamente con agitación suave. A continuación se añadió el material 2 seguido por el material 3 y el material 4. La mezcla de reacción se calentó a 140 °C aproximadamente, se dejó producir la exotermia a 180 °C aproximadamente, y a continuación se enfrió a 160 °C aproximadamente y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora aproximadamente. En ese momento el producto polimérico tenía un peso equivalente de epóxido de 982,9. A continuación la mezcla de reacción se enfrió a una temperatura de 130 °C aproximadamente, momento en el que se añadió el material 5 y la temperatura se redujo hasta 95 °C-100 °C aproximadamente, seguido de la adición de material 6, el agente de cuaternización de amina ácida de B-1 durante un período de 15 minutos y, posteriormente, seguido de la adición de 1428,1 partes en peso aproximadamente de agua desionizada. La temperatura de reacción se mantuvo a 80 °C aproximadamente durante 6 horas aproximadamente hasta que el índice de acidez del producto de reacción cayó por debajo de 1,0. La resina de molienda de pigmento que contiene el grupo de sal de amonio cuaternario resultante se redujo adicionalmente con 334,7 partes en peso aproximadamente del disolvente de Butil Carbitol Formal.

Ejemplo C

40 **Pasta de pigmento:** Este ejemplo describe la preparación de una pasta de pigmento adecuada para su uso en las composiciones de baño de electrodeposición de la presente invención.

La pasta de pigmento se preparó con los siguientes ingredientes:

ES 2 549 039 T3

Peso (gramos)	Materiales
988,1	Resina de molienda del Ejemplo B que contiene un grupo de sal de amonio cuaternario
518,2	Pasta de catalizador ¹
50,3	Tensioactivo Surfynol GA de Air Products & Chemicals Inc.
24,4	Etilenglicol monohexiléter de BASF Corp.
24,4	N-butoxiopropanol de Dow Chemical Co.
13,0	Negro de humo disponible en Printex 200
389,0	Arcilla de silicato de aluminio disponible en BASF Catalysts LLC
727,8	Dióxido de titanio de Tronox Inc.
265,0	Agua DI

¹ preparada a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes: 632 gramos: resina de molienda que contiene un grupo de sal de amonio cuaternario del Ejemplo C; 92 gramos de agua DI; 19 gramos de n-butoxi propanol; y 368 gramos de STANN BO (catalizador de óxido de di-n-butilestaño disponible en Sankyo Organic Chemicals Co., Ltd.). Los ingredientes anteriores se añadieron en el orden mostrado con agitación a alta cizalladura. Después de que los ingredientes se mezclaron completamente, la pasta de pigmento se transfirió a un molino de arena vertical y se molió hasta un valor Hegman de 7,25 aproximadamente.

Los ingredientes anteriores se dispersan primero con una cuchilla Cowles de alta velocidad durante 30 minutos, y a continuación se muelen en un molino Premier con medio Zircoa de 1,0-1,6 mm durante 1 hora o hasta que el valor Hegman alcanza 7 aproximadamente.

Ejemplo D

10 **Mezcla de resina 1:** Este ejemplo describe la preparación de un lote maestro de la mezcla de resina que se usó en las Pinturas 1 y 2 a continuación.

Peso (gramos)	Materiales
1534,1	Resina catiónica del Ejemplo A
115,8	Flexibilizador ¹
20,3	Plastificante ²
7,5	Propilen glicol monometil éter de BASF Corp.
3,8	Etilenglicol monohexiléter de BASF Corp.
75,1	Aditivo de flujo ³

¹ 711 g de DER732 (resina epoxi alifática disponible en Dow Chemical Co.) y 164,5 g de bisfenol A se cargan en un matraz de fondo redondo de 3 litros equipado adecuadamente. La mezcla se calienta a 130 °C y se añaden 1,65 g de bencildimetilamina. La mezcla de reacción se mantiene a 135 °C hasta que el peso equivalente de epoxi de la mezcla es de 1232. Se añaden 78,8 g de butil carbitol formal (disponible como Mazon 1651 en BASF Corporation) y la mezcla se enfría a 95 °C. Se añaden 184,7 g de Jeffamine D400 (polioxipropilendiamina disponible en Huntsman Corp.) y la reacción se mantiene a 95 °C hasta que la viscosidad de Gardner-Holdt de una muestra de la resina diluida 50/50 en metoxipropanol es "HJ". Se añade una mezcla de 19,1 g de Epon 828 y 3,4 g de Butil Carbitol Formal y la mezcla se mantiene hasta que la viscosidad de Gardner-Holdt de una muestra de la resina diluida 50/50 en metoxi propanol es "Q-". Se vierten 988,6 g de esta resina en una mezcla de 1242,13 g de agua desionizada y 30,2 g de ácido sulfámico y se mezcla durante 30 minutos. A continuación se añaden 614,8 g de agua desionizada y se mezcla bien. La dispersión acuosa final tenía un contenido de sólidos medido del 35,8 %.

² Producto de reacción de 2 moles de dietilenglicol monobutil éter y 1 mol de formaldehído, 98 % activo, preparado como se describe en la patente de Estados Unidos nº 4.891.111 de McCollum et al.

³ Preparado mediante un proceso que comprende la mezcla de un producto de reacción de poliepoxideamina catiónica y un agente de reticulación poliepóxido tal como se describe en la patente de Estados Unidos nº 5.096.556 de Corrigan et al.

Ejemplo E

15 **Solución de itrio:** Este ejemplo describe la preparación de una solución de itrio soluble para su uso en la composición del baño de electrodeposición de la Pintura 1 en la Tabla 1. La solución de itrio soluble se preparó a partir de una mezcla de lo siguiente:

Peso (gramos)	Materiales
112,9	Trióxido de itrio
485,0	Agua DI
291,3	Ácido sulfámico

5 A un matraz de 5 litros equipado adecuadamente se le añadió ácido sulfámico y agua y se agitó durante 20 minutos. La solución se calentó a 98 °C y a continuación se mantuvo hasta que se obtuvo una solución clara. Se mantuvo durante al menos 2 horas. Se dejó que la solución se enfriase por debajo de 50 °C.

Ejemplo F

10 Solución de silano 1: Este ejemplo describe la preparación de una solución de amino silano que es adecuada para su uso en composiciones de baño de electrodeposición de las Pinturas 1, 2, y 3 en la Tabla 1.

Peso (gramos)	Materiales
150,0	Agua DI
30,2	Aminopropilsilesquioxano de Gelest, Inc. como WSA-9911

15 Combinar los ingredientes anteriores y permitir la mezcla durante 20 minutos. Después de 20 minutos, añadir el ácido láctico al 88 % hasta que se alcance un pH de 5,5 aproximadamente.

La tabla siguiente proporciona la preparación de composiciones del baño de electrodeposición de la invención:

Tabla 1

Pintura	Mezcla de resina (gramos) del Ej. D	Pasta de pigmento (gramos) del Ej. C	Agua DI (gramos)	Soln. de itrio (gramos) del Ej. E	Soln. de silano (gramos) del Ej. F
1	1756,6	238,3	1748,6	32,7	14,3
2	1756,6	238,3	1781,3	0	14,3

20 Se fabricaron las Pinturas 1 y 2 mediante la adición de la mezcla de resina catiónica del Ejemplo D en un recipiente de plástico de 3,8 l (1 galón). A continuación se diluye la pasta de pigmento del Ejemplo C con 200 gramos aproximadamente de agua DI antes de añadirla a la mezcla de resina. Si se observa en la tabla anterior, la solución de silano se diluyó con 20 gramos de agua DI aproximadamente antes de la adición. Si se observa en la tabla anterior, la solución de itrio se diluyó con 50 gramos de agua DI aproximadamente antes de la adición.

25 A continuación se añade el agua DI restante al recipiente. Los sólidos del baño final consistían en el 21,5 % aproximadamente, con una relación de pigmento a aglutinante de 0,14 aproximadamente. Los baños de ensayo se ultrafiltraron al 30 % y se repusieron solo con agua DI fresca.

30 Las composiciones de pintura anteriores se compararon como se describe en los ejemplos siguientes. El sustrato de ensayo consistía en paneles de ALF ACT de 4 "x 6" disponibles en ACT Laboratories de Hillside, Mich.

35 Cada una de las composiciones del baño de electrodeposición de la Tabla 1 anterior se electrodepositó sobre los paneles de acero laminado en frío limpios y/o aclarados de acuerdo con lo descrito en la Tabla 2. Las condiciones para las electrodeposiciones catiónicas de cada uno fueron las siguientes: 20-70 culombios, 150-200 voltios, a 32 °C (90 °F) para producir un espesor de la película curada de 20-25 µm (0,8-1,0 mils). El sustrato revestido se curó en un horno eléctrico a 176 °C (350 °F) durante 20 minutos.

Ejemplo G

40 Solución de nitrato de cobre (II): Este ejemplo describe la preparación de una solución de cobre al 2 % para su uso en la preparación de los baños de lavado de cobre en los Ejemplos H e I a continuación. La solución de cobre soluble se preparó disolviendo 14,65 g de nitrato de cobre (II) en 200 g de agua DI.

Ejemplo H

45 Se preparó un lavado de cobre adecuado para el tratamiento de los paneles como se describe en la Tabla 2 a continuación diluyendo 23,75 g de la solución de cobre del Ejemplo G con 18.976,25 g de agua DI.

Ejemplo I

Solución ácida que contiene cobre: Este ejemplo describe la preparación de una solución de prelavado de cobre para su uso en el tratamiento de paneles como se describe en la Tabla 2 a continuación. Esta solución se preparó diluyendo 24,9 gramos de ácido fosfórico al 85 %, 1,17 gramos de ácido nítrico al 70 %, 9,1 gramos de Triton™ X-100 (disponible en The Dow Chemical Company) y 6,4 gramos de Triton CF-10 (disponible en la Dow Chemical Company) en 2400 gramos de agua desionizada y neutralizando a continuación a pH 3,0 con Chemfil Buffer (disponible en PPG Industries) y, a continuación, añadiendo 3,01 g de la solución de nitrato de cobre (II) del Ejemplo G.

Ejemplo J

Se limpiaron paneles de ALF mediante pulverización con una solución de Chemkleen 166 m/c, un limpiador alcalino disponible en PPG Industries, durante dos minutos a 60 °C (140 °F). Después de la limpieza alcalina, los paneles se aclararon bien con agua desionizada. Algunos de los paneles se sumergieron en la solución de cobre descrita en el Ejemplo H durante dos minutos a 49 °C (120 °F) seguido de lavado a fondo con agua desionizada. Algunos de los otros paneles se sumergieron en la solución de cobre descrita en el Ejemplo I durante dos minutos a 49 °C (120 °F) seguido de lavado a fondo con agua desionizada. A continuación todos los paneles se secaron con soplado de aire caliente. A continuación, los paneles se sometieron a electrorrevestimiento y se cocieron según las condiciones descritas anteriormente para la Pintura 1 o 2. Después del revestimiento, los paneles se sometieron a ensayo para la resistencia a la corrosión sometiéndolos a GM 9540-P ("Ciclo B"), un ensayo de corrosión cíclico durante 40 ciclos. Después del ensayo, los paneles se trataron con un medio para eliminar la pintura suelta y los productos de corrosión, y se midió la pérdida de pintura por deslaminación bajo la película (fluencia) y se calculó el promedio en milímetros para cada panel. Los resultados aparecen en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Ejemplo	Lavado de cobre usado	Electrorrevestimiento usado	Fluencia promedio de Ciclo B (mm)
4	Ninguno	Pintura 1 (con itrio)	9,9
5	Ej. H	Pintura 1 (con itrio)	65
6	Ej. I	Pintura 1 (con itrio)	3,6
7	Ej. H	Pintura 2 (sin itrio)	12,4
8	Ej. I	Pintura 2 (sin itrio)	9,5

Un panel de ALF fosfatado con cinc y con un lavado posterior con agua desionizada, electrorrevestido con las Pinturas 1 o 2 normalmente tiene 3-5 mm de deslaminación bajo la película después de 40 ciclos de ensayo con el Ciclo B.

REIVINDICACIONES

1. Un método que comprende:
 - 5 (a) poner en contacto al menos una parte de un sustrato con una solución que comprende una fuente de cobre, en donde la solución está esencialmente libre de una fuente de metales del grupo IIIB, y una fuente de metales del grupo IVB; y
 - (b) después de la etapa (a), poner en contacto al menos una parte del sustrato con una composición de revestimiento electrodepositable que comprende:
 - 10 (i) una resina de formación de película; y
 - (ii) una fuente de itrio.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que la solución que comprende una fuente de cobre comprende un compuesto de cobre soluble en agua disuelto en agua.
3. El método de la reivindicación 2, en el que el compuesto de cobre soluble en agua comprende nitrato de cobre y/o sulfato de cobre.
- 20 4. El método de la reivindicación 1, en el que la solución que comprende una fuente de cobre además comprende
 - a) un ácido; o
 - b) un tensioactivo; o
 - 25 c) ácido fosfórico y un tensioactivo.
5. El método de la reivindicación 4a), en el que el ácido comprende un ácido mineral, preferentemente ácido fosfórico.
- 30 6. El método de la reivindicación 4b), en el que el tensioactivo comprende un tensioactivo no iónico.
7. El método de la reivindicación 6, en el que dicho tensioactivo no iónico comprende etoxilato de octilfenilo.
8. El método de la reivindicación 1 que además comprende la puesta en contacto de al menos una parte del sustrato con una solución limpiadora alcalina antes de la puesta en contacto del material de sustrato con la solución que comprende una fuente de cobre.
- 35 9. El método de la reivindicación 1, en el que dicho sustrato comprende un metal, una aleación metálica o un sustrato que se ha metalizado.
- 40 10. El método de la reivindicación 9, en el que la aleación metálica comprende acero laminado en frío.
11. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de revestimiento electrodepositable además comprende una fuente de silano.
- 45 12. El método de la reivindicación 1, en el que la solución en la etapa a) consiste en:
 - (I) una fuente de cobre;
 - (II) agua; y
 - 50 (III) al menos uno de un ácido y un tensioactivo.
13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4 o 12, en el que la solución tiene un pH de 6 o inferior.
14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 4 o 12, en el que el cobre está incluido en la solución en una cantidad entre 5 aproximadamente y 100 ppm aproximadamente del cobre total medido como cobre elemental, basado en el peso total de los ingredientes en la solución.
- 55 15. Un sustrato revestido formado de acuerdo con el método de la reivindicación 1.