(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 606 711**

(51) Int. Cl.:

C23C 22/36 (2006.01)
C23C 22/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2008** **PCT/US2008/077784**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2009** **WO09045872**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2008** **E 08834825 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016** **EP 2193224**

(54) Título: **Métodos para tratar un sustrato de metal ferroso**

(30) Prioridad:

28.09.2007 US 975957 P
25.09.2008 US 237770

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BRENT, RANDALL J.;
FOTINOS, NICEPHOROS A.;
MCINTYRE, JOHN F.;
RANEY, DAVID A. y
VARGAS, RICHARD M.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 606 711 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

Métodos para tratar un sustrato de metal ferroso

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

La presente solicitud reivindica el beneficio del documento de Solicitud de Patente Provisional de Estados Unidos con número de serie 60/975.957, presentado el 28 de septiembre de 2007, que se incorpora al presente documento por referencia.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a métodos para tratar un sustrato de metal ferroso, tal como acero laminado en frío, acero laminado en caliente, y acero electrogalvanizado. La presente invención también se refiere a sustratos de metal ferroso revestidos.

Antecedentes de la invención

El uso de revestimientos protectores sobre sustratos metálicos para mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura es habitual. Las técnicas convencionales para revestir tales sustratos incluyen técnicas que implican tratar previamente el sustrato metálico con un revestimiento de conversión de fosfato y aclarados que contienen cromo. Los revestimientos de conversión de fosfato habituales operan en el intervalo de aproximadamente al menos 1000 partes por millón ("ppm") de fosfato, lo que conduce a problemas de tratamiento de residuos. Por lo tanto, el uso de tales composiciones que contienen fosfato y/o cromato, produce preocupaciones medioambientales y para la salud.

En consecuencia, se han desarrollado composiciones de pretratamiento exentas de cromato y/o exentas de fosfato. Tales composiciones se basan generalmente en mezclas químicas que reaccionan en cierto modo con la superficie de sustrato y se unen a este para formar una capa protectora. Por ejemplo, las composiciones de pretratamiento basadas en un metal de los grupos IIIB o IVB se han vuelto recientemente más extendidas.

Sin embargo, cuando se procesan sustratos de metal ferroso a través de una composición de pretratamiento basada en un metal de los grupos IIIB o IVB, la concentración de hierro férrico (Fe^{+3}) en el baño de la composición de pretratamiento aumenta con el tiempo a medida que se trata más metal a base de hierro. En particular, el hierro (Fe^{+2}) soluble del sustrato se vuelve insoluble (Fe^{+3}) por acumulación de concentración y oxidación. La herrumbre insoluble resultante, es decir, el óxido de hierro (III) hidratado ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) y/o el óxido-hidróxido de hierro (III) (FeO(OH)), puede depositar (Fe^{+3}) sobre el sustrato y transportarlo a las etapas de procesamiento posteriores (particularmente cuando no está disponible un equipo de filtración), tal como un baño de electrorrevestimiento corriente abajo que se emplea para depositar un revestimiento orgánico. Tal contaminación cruzada puede afectar perjudicialmente el rendimiento de tales revestimientos electrodepositados posteriores. El documento de Patente JP 2006-219691 desvela un proceso tal que emplea filtración para retirar el lodo de hierro.

En consecuencia, sería deseable proporcionar métodos mejorados para tratar un sustrato de metal ferroso que aborde al menos algunos de los problemas anteriores.

Sumario de la invención

En ciertos aspectos, la presente invención se refiere a métodos para tratar un sustrato de metal ferroso como se define en la reivindicación 1.

Breve descripción de las figuras

La Figuras 1 y 2 son representaciones gráficas de los resultados observados en el Ejemplo 3;
la Figura 3 es una representación gráfica de los resultados observados en el Ejemplo 4; y
la Figura 4 es una representación gráfica de los resultados observados en el Ejemplo 5.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la siguiente descripción detallada, se ha de entender que la invención puede suponer diversas variaciones y secuencias de etapa alternativas, excepto cuando se especifique expresamente de otro modo. Además, excepto en cualquier ejemplo de operación, o cuando se indique otro modo, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usadas en la memoria descriptiva y las reivindicaciones se ha de entender que están modificados en todos los casos con el término "aproximadamente". Por lo tanto, a menos que se indique otra cosa, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se obtienen mediante la presente invención. Cuando menos, 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 en vista del número de cifras significativas informadas y aplicando las técnicas habituales de redondeo.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que se exponen en el ámbito amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan de forma tan precisa como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la variación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, se debería entender que cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento se pretende que incluya todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" se pretende que incluya todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tenga un valor mínimo mayor o 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 de otro modo. Además, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de otro modo, incluso cuando "y/o" se pueda usar explícitamente en ciertos casos.

Como se ha mencionado anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a métodos para tratar un sustrato de metal ferroso. Los sustratos de metal ferroso adecuados para su uso en la presente invención incluyen los que se usan a menudo en el montaje de cuerpos de automóvil, partes de automóvil, y otros artículos, tales como partes metálicas pequeñas, incluyendo sujeciones, es decir, tuercas, pernos, tornillos, pasadores, clavos, grapas, botones, y similares. Algunos ejemplos específicos de sustratos de metal ferroso 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, tal como acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado, y acero galvanizado con aleación de cinc. Además, el sustrato de metal ferroso que se trata mediante los métodos de la presente invención puede ser un borde de corte de un sustrato que se trata y/o se reviste de otro modo sobre el resto de su superficie. El sustrato ferroso de metal revestido de acuerdo con los métodos de la presente invención puede estar, por ejemplo, en forma de una lámina de metal o una parte fabricada.

El sustrato de metal ferroso que se trata de acuerdo con los métodos de la presente invención se puede limpiar en primer lugar para retirar grasa, suciedad, u otras materias extrañas. Esto se realiza a menudo empleando limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tales como los disponibles en el mercado y usados convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales. Algunos ejemplos de limpiadores alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen Chemkleen™ 163, 177, 611L, y 490MX, cada uno de los cuales está disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. Tales limpiadores van seguidos y/o precedidos a menudo por un aclarado con agua.

Como se indicado anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a métodos para tratar un sustrato de metal que comprenden poner en contacto el sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende un metal de los grupos IIIB y/o IVB. Como se usa en el presente documento, la expresión "composición de pretratamiento" se refiere una composición que tras el contacto con el sustrato, reacciona con y altera químicamente la superficie de sustrato y se une a este para formar una capa protectora.

A menudo, la composición de pretratamiento comprende un vehículo, a menudo un medio acuoso, de un modo tal que la composición está en forma de una solución o dispersión de un compuesto metálico de los grupos IIIB y/o IVB en el vehículo. En estas realizaciones, la solución o suspensión se puede poner en contacto con el sustrato mediante cualquiera de diversas técnicas conocidas, tales como remojo o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, cepillado, o revestimiento con rodillo. En cierta realizaciones, cuando se aplica al sustrato metálico, la solución o dispersión está a una temperatura que varía de 50 a 150 ºF (10 a 65 ºC). El tiempo de contacto es a menudo de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

Como se usa en el presente documento, la expresión "metal de los grupos IIIB y/o IVB" se refiere a un elemento que está en el grupo IIIB o el grupo IVB de la tabla periódica de los elementos CAS que se muestra, por ejemplo, en Handbook of Chemistry and Physics, 63ª edición (1983). Cuando sea aplicable, se pueden usar los propios metales. En ciertas realizaciones, se usa un compuesto de un metal de los grupos IIIB y/o IVB. Como se usa en el presente documento, "compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB" se refiere a compuestos que incluyen al menos un elemento que está en el grupo IIIB o el grupo IVB de la tabla periódica de los elementos CAS.

En ciertas realizaciones, el compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB usado en la composición de pretratamiento es un compuesto de circonio, titanio, hafnio, o una mezcla de los mismos. Algunos compuestos de circonio adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido hexafluorocircónico, sales de metales alcalinos y amonio del mismo, carbonato de amonio y circonio, carbonato básico de circonio, nitrato de circonio, carboxilatos de circonio e hidroxicarboxilatos de circonio, tales como ácido hidrofluorocircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de amonio y circonio, lactato de amonio y circonio, citrato de amonio y circonio, y mezclas de los mismos. Algunos compuestos de titanio adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorotitánico y sus sales. Un

compuesto adecuado de hafnio incluye, pero no se limitan a, nitrato de hafnio.

En ciertas realizaciones, el compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB está presente en un baño de la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 10 ppm de metal, tal como al menos 20 ppm de metal, al menos 30 ppm de metal, o, en algunos casos, al menos 50 ppm de metal (medido como metal elemental). En ciertas realizaciones, el compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB está presente en el baño de la composición de pretratamiento en una cantidad de no más de 500 ppm de metal, tal como no más de 150 ppm de metal, o, en algunos casos, no más de 80 ppm de metal (medido como metal elemental). La cantidad de metal de los grupos IIIB y/o IVB en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores indicados inclusive los valores indicados.

Como se ha indicado anteriormente, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden iones fosfato. En ciertas realizaciones, la fuente de iones fosfato es ácido fosfórico, tal como ácido fosfórico al 75 %, aunque la presente invención contempla otras fuentes de iones fosfato tales como, por ejemplo, fosfato monosódico.

Como se ha indicado anteriormente, en los métodos de la presente invención los iones fosfato se mantienen en un baño de la composición de pretratamiento en una cantidad suficiente para evitar básicamente la formación de herrumbre insoluble en el baño. Como se usa en el presente documento, el término "mantenido" significa que la cantidad de iones fosfato se regula y, según sea necesario, se ajusta para evitar básicamente la formación de herrumbre insoluble. Como se usa en el presente documento, la expresión "evitar básicamente la formación de herrumbre insoluble" significa que se evita que se forme herrumbre insoluble, es decir, óxido de hierro(III) hidratado ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$) y/o óxido-hidróxido de hierro(III) (FeO(OH)), en el baño hasta la un grado en el que el aspecto de color naranja o rojo-pardo indicativo de la formación de tales compuestos en el baño no sea visible a simple vista. En su lugar, en la presente invención los iones fosfato se mantienen en el baño en una cantidad suficiente para formar un complejo con el hierro soluble retirado de la superficie del sustrato de metal ferroso que se trata para formar fosfato de hierro (III) ($FePO_4$) en el baño, lo que da como resultado que el baño tenga un aspecto de color blanquecino, en lugar del aspecto de color naranja o rojo-pardo asociado a la presencia de herrumbre y que da como resultado la formación de un lodo insoluble que se puede retirar del baño usando un equipo de filtración convencional. Por lo tanto, la presente invención, limita la cantidad de hierro (Fe^{+3}) en el baño (proveniente del sustrato de metal ferroso) que está disponible para convertirse en herrumbre insoluble que se puede depositar en el sustrato y trasladarse a un equipo de procesamiento posterior, tal como una boquilla de pulverización, bomba, baño de aclarado, y baño de electrorrevestimiento para la deposición de un revestimiento orgánico, corriente abajo. Como se ha indicado anteriormente, tal contaminación cruzada puede afectar perjudicialmente al rendimiento de tales revestimientos depositados posteriormente.

En los métodos de la presente invención, los iones fosfato también se mantienen en el baño de la composición de pretratamiento en una cantidad insuficiente para prevenir la deposición de una película de metal de los grupos IIIB o IVB que tenga un cubrimiento (peso total de película) de al menos 50 mg/m^2, tal como al menos 100 mg/m^2 o, en algunos casos, de 100 a 500 mg/m^2, sobre el sustrato de metal ferroso. Se ha descubierto que existe, particularmente a los pH de baño usados en la presente invención, un delicado equilibrio entre la complejación de iones fosfato con el hierro soluble retirado del sustrato de metal ferroso para formar fosfato de hierro, como se desea, y la complejación con el metal de los grupos IIIB o IVB presente en el baño, que no se desea debido a que evitaría la deposición de una película de metal de los grupos IIIB o IVB suficiente sobre el sustrato de metal ferroso.

Se ha descubierto que la presencia de 1 a 1,7, tal como de 1,2 a 1,6 partes en peso de iones fosfato por cada 1 parte en peso de iones férricos (Fe^{+3}) en una composición es suficiente para evitar básicamente la formación de herrumbre insoluble como se ha descrito anteriormente mientras que es insuficiente para evitar la deposición de una película de metal de los grupos IIIB o IVB que tenga un cubrimiento de al menos 50 mg/m^2, tal como al menos 50 mg/m^2, sobre un sustrato de metal ferroso. En consecuencia, los iones fosfato se mantienen en el baño a un nivel que da como resultado una proporción en peso de iones fosfato con respecto a iones férricos de 1 a 1,7:1, en algunos casos de 1,2 a 1,6. Si la proporción en peso de iones fosfato con respecto a iones férricos es menos de 1:1, entonces puede haber demasiado poco fosfato en el baño para evitar básicamente la formación de herrumbre insoluble en el baño como se ha descrito anteriormente. Si la proporción en peso de iones fosfato con respecto a iones férricos es mayor de 1,7:1, entonces la cantidad de iones fosfato puede ser suficiente para evitar la deposición de una película de metal de los grupos IIIB o IVB adecuada sobre un sustrato de metal ferroso. La proporción de iones fosfato con respecto a iones férricos en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores indicados inclusive los valores indicados.

Además, los iones fosfato se mantienen en el baño a un nivel que da como resultado una proporción en peso de metal de los grupos IIIB y/o IVB con respecto a iones fosfato en el baño de al menos 2:1, en algunos casos al menos 3:1. Si la proporción en peso de metal de los grupos IIIB y/o IVB con respecto a iones fosfato es menos de 2:1, entonces puede haber demasiado fosfato en el baño, afectando negativamente de ese modo a la capacidad para depositar una película de metal de los grupos IIIB o IVB suficiente sobre el sustrato metálico ferroso.

Además, en ciertas realizaciones, los iones fosfato se suministran al baño en una composición que comprende un

metal de los grupos IIIB y/o IVB, en la que la proporción en peso de metal de los grupos IIIB y/o IVB con respecto a iones fosfato en tales composiciones es no más de 10:1, en algunos casos no más de 8:1.

Como resulta evidente, debido a que las composiciones de pretratamiento de la presente invención comprende, en algunos casos, de 20 a 150 ppm de metal de los grupos IIIB y/o IVB, tal como de 30 a 150 ppm o, en algunos casos, de 30 a 80 ppm de metal de los grupos IIIB y/o IVB, a menudo está presente relativamente poco ion fosfato en el baño dado que, en cierta realizaciones, los iones fosfato se mantienen en el baño a un nivel que da como resultado una proporción en peso de metal de los grupos IIIB y/o IVB con respecto a iones fosfato en el baño de al menos 2:1, en algunos casos al menos 3:1. En consecuencia, en ciertas realizaciones, tal baño comprende no más de 30 ppm, tal como de 10 a 30 ppm, de iones fosfato. Además, la presencia de un nivel bajo de iones fosfato se ha mostrado que tiene un efecto drástico en la vida útil del baño.

Como se ha discutido anteriormente, cuando se procesan sustratos de metal ferroso mediante una composición de pretratamiento basada en un compuesto de metal de los grupos IIIB o IVB, la concentración de ion férrico (Fe^{+3}) en un baño de la composición de pretratamiento aumenta con el tiempo a medida que se trata más metal a base de hierro. El resultado es tal que el baño acumula herrumbre insoluble que se puede depositar sobre el sustrato que se está tratando y trasladarse a etapas de procesamiento posteriores. Para evitar esto, a menudo tal baño se debe reemplazar periódicamente, en algunos casos una vez por semana. Sin embargo, se ha descubierto sorprendentemente que la presencia de los niveles bajos de fosfato mencionados anteriormente pueden evitar la formación de herrumbre insoluble, sin evitar la formación de una película de metal de los grupos IIIB y/o IVB adecuada, de un modo tal que el baño se puede operar durante varios meses, posiblemente de forma indefinida, sin reemplazo. El hecho de que tal nivel bajo de fosfato podría prolongar la vida del baño hasta tal grado significativo fue sorprendente y no esperado. Además, la presencia de iones fosfato en tal cantidad baja da como resultado la formación de una cantidad mínima de lodo que es más que la compensación mediante la prevención de herrumbre insoluble, de un modo tal que los problemas de eliminación de residuos no son una preocupación significativa.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende un metal electropositivo. Como se usa en el presente documento, la expresión "metal electropositivo" se refiere a metales que son más electropositivos que el sustrato metálico. Esto significa que, para los fines de la presente invención, la expresión "metal electropositivo" incluye metales que se oxidan con menor facilidad que el metal del sustrato metálico que se está tratando. Como entenderán los expertos en la materia, la tendencia de un metal a oxidarse se denomina potencial de oxidación, se expresa en voltios, y se mide con respecto a un electrodo estándar de hidrógeno, al que se asigna arbitrariamente un potencial de oxidación de cero. El potencial de oxidación de varios elementos se expone en la siguiente tabla. Un elemento se oxida con menor facilidad que otro elemento si tiene un valor de potencial, E*, en la siguiente tabla, que es mayor que el del elemento con el que se compara.

Elemento	Reacción de semicelda	Potencial, E*
Potasio	$K^+ + e \rightarrow K$	-2,93
Calcio	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
Sodio	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
Magnesio	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,37
Aluminio	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
Cinc	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
Hierro	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
Níquel	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
Estaño	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,14
Plomo	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,13
Hidrógeno	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0,00
Cobre	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
Mercurio	$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg$	0,79
Plata	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80
Oro	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1,50

De ese modo, como resulta evidente, cuando el sustrato metálico comprende un metal ferroso, como es el caso de la presente invención, algunos metales electropositivos adecuados para su inclusión en la composición de pretratamiento incluyen, por ejemplo, níquel, estaño, cobre, plata, y oro, así como mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, la fuente de metal electropositivo en la composición de pretratamiento es una sal metálica soluble en agua. En ciertas realizaciones de la presente invención, la sal metálica soluble en agua es un compuesto de cobre soluble en agua. Algunos ejemplos específicos de compuestos de cobre solubles en agua, que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, cianuro de cobre, cianuro de cobre y potasio, sulfato de cobre, nitrato de cobre, pirofosfato de cobre, tiocianato de cobre, tetrahidrato de 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.

Cuando los iones de cobre suministrados a partir de tal compuesto de cobre soluble en agua precipitan como una impureza en forma de sulfato de cobre, óxido de cobre, etc., puede ser preferente añadir un agente complejante que suprima la precipitación de iones de cobre, estabilizándolos de ese modo en forma de un complejo de cobre en solución.

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 por sí misma, pero también es posible formar un complejo de cobre que pueda estar presente de forma estable en la composición por combinación de un agente de complejación con un compuesto que sea difícilmente soluble por sí mismo. Algunos ejemplos de los mismos incluyen un complejo de cianuro de cobre formado por la combinación de CuCN y KCN o una combinación de CuSCN y KSCN o KCN, y un complejo 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; algunos ejemplos de los mismos incluyen polifosfatos, tales como tripolifosfato sódico y ácido hexametafosfórico; ácidos aminocarboxílicos, tales como ácido etilendiaminatetraacético, ácido hidroxietiletilendiaminatriacético, y ácido nitrilotriacético; ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido tartárico, ácido cítrico, ácido glucónico, y sales de los mismos; aminoalcoholes, tales como trietanolamina; compuestos de azufre, tales como ácido tioglicólico y tiourea, y ácidos fosfónicos, tales como ácido nitrilotrimetilenfosfónico, etilendiaminatetra(ácido metilenfosfónico) y ácido hidroxietilidendifosfónico.

En ciertas realizaciones, el metal electropositivo, tal como cobre, se incluye en las composiciones de pretratamiento en una cantidad de al menos 1 ppm, tal como al menos 5 ppm o, en algunos casos, al menos 10 ppm de metal total (medido como metal elemental). En ciertas realizaciones, el metal electropositivo se incluye en tales composiciones de pretratamiento en una cantidad de no más de 500 ppm, tal como no más de 100 ppm o, en algunos casos, no más de 50 ppm de metal total (medido como metal elemental). La cantidad de metal electropositivo en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores indicados inclusive los valores indicados.

Como se indica, el pH de la composición de pretratamiento usada en los métodos de la presente invención varía de 4,0 a 5,5, en algunos casos, de 4,0 a 5,0, de 4,5 a 5,5 o, en otros casos más, de 4,5 a 5,0. El pH de la composición de pretratamiento se puede ajustar usando, por ejemplo, cualquier ácido o base según sea necesario.

Además de los componentes descritos anteriormente, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención pueden comprender cualquiera de diversos componentes opcionales. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden un compuesto cíclico polihidroxi funcional como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.805.756 de la col. 3, línea 9 a la col. 4, línea 32, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia. Sin embargo, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de cualquier compuesto cíclico polihidroxi funcional. Como se usa en el presente documento, cuando se indica que una composición de pretratamiento está "básicamente exenta" de un componente particular, significa que el material que se discute está presente en la composición, como mucho, como una impureza accidental. En otras palabras, el material no se añade de forma intencionada a la composición, pero puede estar presente a niveles minoritarios o inconsecuentes, debido a que se ha transmitido como impureza como parte de un componente destinado a la composición. Además, cuando se indica que una composición de pretratamiento está "completamente exenta" de un componente particular, significa que el material que se discute no está presente en absoluto en la composición.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden un oxidante-acelerador, tal como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.805.756 de la col. 4, línea 52 a la col. 5, línea 13, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia, y el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.193.815 de la col. 4, línea 62 a la col. 5, línea 39,

la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas, en algunos casos, completamente exentas, de cualquiera de tales oxidantes-aceleradores.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende una resina formadora de película orgánica, tal como el producto de reacción de una alcanolamina y un material epoxi funcional que contiene al menos dos grupos epoxi, tal como los que se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.653.823; una resina que contiene funcionalidad betahidroxiéster, imida, o sulfuro incorporada mediante el uso de ácido dimetilolpropionico, ftalimida, o mercaptoglicerina como reactivo adicional en la preparación de la resina; el producto de reacción es el del 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 5,0:0,05 a 5,5:1; ácidos poliacrílicos solubles en agua y dispersables en agua como se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.912.548 y 5.328.525; resinas de fenol formaldehído como se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.662.746; poliamidas solubles en agua tales como las que se desvelan en el documento de Patente WO 95/33869; copolímeros de ácido maleico o acrílico con alil éter como se describen en el documento de solicitud de patente Canadiense n.º 2.087.352; y resinas solubles y dispersables en agua incluyendo resinas epoxi, aminoplast, resinas de fenol-formaldehído, taninos, y polivinilfenoles como se discuten en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.449.415. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de cualquier resina formadora de película orgánica, tal como una o más de las descritas anteriormente.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden el ion fluoruro, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.805.756 en la col. 6, líneas 7-23, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia. En ciertas realizaciones, el ion fluoruro se introduce en la composición a través del compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB. En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas de cualquier ion fluoruro introducido en la composición de pretratamiento a partir de una fuente distinta al compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden un polisacárido, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.805.756 en la col. 6, líneas 53-64, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia y el documento de Solicitud Internacional WO 2005/001158 en la página 3, líneas 17-23. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de cualquiera de tales polisacáridos.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden un éster de ácido fosfórico, un éster de polietilenglicol soluble en agua de un ácido graso, y/o ácido nítrico, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.139.586 en la col. 6, líneas 31-63, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de un éster de ácido fosfórico, un éster de polietilenglicol soluble en agua de un ácido graso, y/o ácido nítrico.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden iones de vanadio y/o cerio, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.992.115 de la col. 2, línea 47 a la col. 3, línea 29, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia y el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2007/0068602. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de iones de vanadio y/o cerio.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden un ácido fosforoso, ácido hipofosforoso y/o sales de los mismos, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.728.233 en la col. 4, líneas 24-37, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de ácido fosforoso, ácido hipofosforoso y/o sales de los mismos.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden un metal del grupo IIA, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.380.374 en la col. 3, líneas 25-33, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia, y/o un metal del grupo IA, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.441.580 de la col. 2, línea 66 a la col. 3, línea 4, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de cualquier metal del grupo IIA y/o cualquier metal del grupo IA.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención

comprenden un compuesto de molibdeno, tal como se describe en el documento de Solicitud de Patente de Reino Unido GB 2 259 920 A. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de cualquier compuesto de molibdeno.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento que se usan en los métodos de la presente invención comprenden uno o más iones de metales seleccionados entre el grupo que consiste en escandio, itrio, lantano, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, y lutecio, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.104.577 de la col. 2, línea 60 a la col. 3, línea 26, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas, de cualquier ion de metal seleccionado entre el grupo que consiste en escandio, itrio, lantano, praseodimio, neodimio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio, y lutecio.

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

Otros materiales opcionales incluyen tensioactivos que funcionan como desespumantes o agentes humectantes del sustrato.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende una carga, tal como una carga silícea. Algunos ejemplos no limitantes de cargas adecuadas incluyen sílice, mica, montmorillonita, caolinita, amianto, talco, tierra de diatomeas, vermiculita, zeolitas naturales y sintéticas, cemento, silicato de calcio, silicato de aluminio, silicato de sodio y aluminio, polisilicato de aluminio, geles de alúmina y sílice, y partículas de vidrio. Además de las cargas silíceas, también se pueden emplear otras cargas básicamente insolubles en agua de materiales formados por partículas finamente divididas. Algunos ejemplos de tales cargas opcionales incluyen negro de humo, carbón vegetal, grafito, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de cinc, óxido de antimonio, dióxido de circonio, óxido de magnesio, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de cinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio, y carbonato de magnesio. Por el contrario, en otras realizaciones, las composiciones de pretratamiento están básicamente exentas o, en algunos casos, completamente exentas de cualquiera de tales cargas.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está básicamente o, en algunos casos, completamente exenta de cromato y/o fosfato de metal pesado, tal como fosfato de cinc. Como se usa en el presente documento, la expresión "básicamente exento", cuando se usa por referencia a la ausencia de cromato y/o fosfato de metal pesado en la composición de pretratamiento, significa que estas sustancias no están presentes en la composición en un grado tal que causen una preocupación para el medio ambiente. Como se usa en el presente documento, la expresión "completamente exento", cuando se usa por referencia a la ausencia de un fosfato de metal pesado y/o cromato, significa que no existe ningún fosfato de metal pesado y/o cromato en la composición en absoluto.

Como se entenderá, en ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento que se utiliza en los métodos de la presente invención consiste básicamente en o, en algunos casos, consiste en: (a) un compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB, tal como un compuesto de circonio; (b) una fuente de iones fosfato, tal como ácido fosfórico; y (c) agua. En ciertas realizaciones, tales composiciones de pretratamiento incluyen iones fluoruro introducidos en la composición de pretratamiento a través del compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB. Como se usa en el presente documento, la expresión "consiste básicamente en" significa que la composición no incluye ningún otro componente que afectaría materialmente a la característica o características básicas y nuevas de la invención. Para los fines de la presente invención, esto significa que la composición de pretratamiento no incluye ningún componente que afectaría materialmente a la capacidad de la composición de pretratamiento para emplearse con éxito en los métodos de la presente invención.

En ciertas realizaciones, el cubrimiento de película del residuo de la composición de revestimiento de pretratamiento es al menos 100 miligramos por metro cuadrado (mg/m^2), tal como de 100 a 500 mg/m^2, o, en algunos casos al menos 50 mg/m^2. El espesor de revestimiento de pretratamiento puede variar, pero es generalmente muy delgado, teniendo a menudo un espesor de menos de 1 micrómetro, en algunos casos es de 1 a 500 nanómetros y, en otros casos más, es de 10 a 300 nanómetros, tal como de 20 a 100 nanómetros.

Después del contacto con la solución de pretratamiento, el sustrato se puede aclarar con agua y secar.

En ciertas realizaciones de los métodos de la presente invención, después de que el sustrato se ponga en contacto con la composición de pretratamiento, a continuación se pone en contacto con una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película. Se puede usar cualquier técnica adecuada para poner en contacto

el sustrato con tal composición de revestimiento incluyendo, por ejemplo, cepillado, inmersión, revestimiento por flujo, pulverización y similares. Sin embargo, en ciertas realizaciones, como se describe con mayor detalle posteriormente, al contacto comprende una etapa de electrorrevestimiento en la que se deposita una composición electrodepositable sobre el sustrato metálico por electrodeposición.

Como se usa en el presente documento, la expresión "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua autosoportada sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras la retirada de cualquier diluyente o vehículo presente en la composición y después de curado a temperatura ambiente o elevada. Algunas resinas formadoras de película convencionales que se pueden usar incluyen, sin limitación, las usadas por lo general en composiciones de revestimiento OEM de automoción, composiciones de revestimiento de retoque de automoción, composiciones de revestimiento industriales, composiciones de revestimiento de arquitectura, composiciones de revestimiento de bobinas, y composiciones de revestimiento aeroespaciales, entre otras.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de película termoendurecible. Como se usa en el presente documento, el término "termoendurecible" se refiere a resinas que se "endurecen" irreversiblemente tras curado o reticulación, en las que las cadenas de polímero de los componentes poliméricos se unen conjuntamente mediante enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia habitualmente a una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición inducida a menudo, por ejemplo, por calor o por radiación. Las reacciones de curado o reticulación también se pueden llevar a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, una resina termoendurecible no se fundirá tras la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de película termoplástica. Como se usa en el presente documento, el término "termoplástica" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no se unen mediante enlaces covalentes y de ese modo pueden experimentar flujo líquido tras calentamiento y son solubles en disolventes.

Como se ha indicado anteriormente, en ciertas realizaciones, el sustrato se pone en contacto con una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película mediante una etapa de electrorrevestimiento en la que una composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico mediante electrodeposición. En el proceso de electrodeposición, se ponen en contacto el sustrato metálico que se trata, que sirve como un electrodo, y un contraelectrodo eléctricamente conductor, con una composición electrodepositable iónica. Tras hacer pasar una corriente eléctrica entre el electrodo y el contraelectrodo mientras están en contacto con la composición electrodepositable, se depositará una película adherente de la composición electrodepositable de una forma básicamente continua sobre el sustrato metálico.

La electrodeposición se lleva a cabo habitualmente con una tensión constante en el intervalo de 1 voltio a varios miles de voltios, por lo general entre 50 y 500 voltios. La densidad de corriente está habitualmente entre 1,0 amperios y 15 amperios por pie cuadrado (de 10,8 a 161,5 amperios por metro cuadrado) y tiende a disminuir rápidamente durante el proceso de electrodeposición, indicando la formación de una película autoaislante continua.

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

En ciertas realizaciones, las composiciones electrodepositables que se utilizan en ciertas realizaciones de la presente invención contienen, como polímero formador de película principal, una resina electrodepositable iónica, a menudo catiónica, que contiene hidrógeno activo. Se conoce una amplia diversidad de resinas formadoras de película electrodepositables y se pueden usar en la presente invención siempre que los polímeros sean "dispersables en agua", es decir, se adapten para formar una solución, dispersión o emulsión 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 preferente, grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

Algunos ejemplos de resinas formadoras de película adecuadas para su uso en composiciones electrodepositables aniónicas son polímeros que contienen ácido carboxílico solubilizados en base, tales como el producto de reacción o aducto de un éster de aceite secante o ácido graso semisecante con un ácido o anhídrido dicarboxílico; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido o anhídrido insaturado y cualquier material modificador insaturado adicional que se haga reaccionar adicionalmente con poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y al menos un monómero etilénicamente insaturado distinto. Otras resinas formadoras de película electrodepositables adecuadas más comprenden un vehículo de alquido-aminoplast, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina de amina-aldehído. Otra composición de resina electrodepositable aniónica más comprende ésteres mixtos de un poliol resinoso, tal como se describen en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.749.657 en la col. 9, líneas 1 a 75 y en la col. 10, líneas 1 a 13, la parte citada del cual se incorpora al presente documento por referencia. También se pueden usar otros polímeros con funcionalidad ácido,

tales como polímeros de poliepóxido fosfatados o acrílicos fosfatados como conocen los expertos en la materia.

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

Además de las resinas que contienen grupos de sal de amina, también se pueden emplear resinas que contienen grupos de sal de amonio cuaternario, tales como las que se forman por reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria como se describe en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Algunos ejemplos de otras resinas catiónicas son resinas que contienen grupos de sal de sulfonio terciario y resinas que contienen grupos de sal de fosfonio cuaternario, tales como las que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Además, se pueden usar resinas formadoras de película que se curan mediante transesterificación, tales como las que se describen en el documento de Solicitud Europea n.º 12463. Además, se pueden usar composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich, tal como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 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 como las que se describen en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.663.389; 3.947.339; y 4.116.900. En el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.947.339, un derivado de policetimina de una poliamina, tal como dietilentriamina o trietilentetraamina, se hace reaccionar con un poliepóxido. Cuando se neutraliza el producto de reacción con ácido y se dispersa en agua, se generan grupos amina primaria. Además, se forman productos equivalentes cuando se hace reaccionar poliepóxido con un exceso de poliaminas, tales como dietilentriamina o trietilentetraamina, y el exceso de poliamina se elimina al vacío de la mezcla de reacción, como se describe en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.663.389 y 4.116.900.

En ciertas realizaciones, la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo 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 indica, la fase resinosa de la composición electrodepositable a menudo comprende además un agente de curado adaptado para reaccionar con los grupos con hidrógeno activo de la resina electrodepositable iónica. Por ejemplo, los agentes de curado tanto de poliisocianato orgánico bloqueado como de aminoplast son adecuados para su uso en la presente invención, aunque los isocianatos bloqueados son a menudo preferentes para electrodeposición catódica.

Las resinas de aminoplast, que a menudo son el agente de curado preferente para electrodeposición aniónica, son los productos de condensación de aminas o amidas con aldehídos. Algunos ejemplos de aminas o amidas adecuadas son melamina, benzoguanamina, urea y compuestos similares. Generalmente, el aldehído empleado es formaldehído, aunque los productos se pueden preparar a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehido y furfural. Los compuestos de condensación contienen grupos metilol o grupos alquilol similares dependiendo del aldehído particular empleado. A menudo, estos grupos metilol están eterificados por reacción con un alcohol, tal como un alcohol monohídrico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, isopropanol, y n-butanol. Las resinas de aminoplast están disponibles en el mercado en American Cyanamid Co. con el nombre comercial CYMEL y en Monsanto Chemical Co. con el nombre comercial RESIMENE.

Los agentes de curado de aminoplast se utilizan a menudo junto con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de un 5 a un 60 por ciento en peso, tal como de un 20 por ciento a un 40 por ciento en peso, basándose los porcentajes en el peso total de los sólidos de resina en la composición electrodepositable.

Como se indica, a menudo se usan poliisocianatos orgánicos bloqueados como el agente de curado en las composiciones de electrodeposición catódica. Los poliisocianatos pueden estar completamente bloqueados como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.984.299 en la col. 1, líneas 1 a 68, la col. 2, y la col. 3,

líneas 1 a 15, o parcialmente bloqueados y reaccionan con la cadena principal de polímero como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 3.947.338 en la col. 2, líneas 65 a 68, la col. 3, y la col. 4 líneas 1 a 30, las partes citadas de los cuales se incorporan al presente documento por referencia. Por "bloqueado" se pretende indicar que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto de un modo tal que el grupo isocianato bloqueado resultante es estable frente a hidrógenos activos a temperatura ambiente pero reactivo con hidrógenos activos en el polímero formador de película a temperaturas elevadas habitualmente entre 90 ºC y 200 ºC.

Algunos poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos y algunos ejemplos representativos incluyen difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno (TDI), incluyendo mezclas de los mismos, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno y hexametileno, diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de isoforona, 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 prepolímeros de isocianato con polioles tales como neopentilglicol y trimetilolpropano y con polioles poliméricos tales como policaprolactona dioles y trioles (proporción equivalente NCO/OH mayor de 1).

Los agentes de curado de poliisocianato se utilizan por lo general junto con la resina electrodepositable catiónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de un 5 un 60 por ciento en peso, tal como de un 20 por ciento a un 50 por ciento en peso, basándose los porcentajes en el peso total de los sólidos de resina de la composición electrodepositable.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película también comprende itrio. En ciertas realizaciones, el itrio está presente en tales composiciones en una cantidad de 10 a 10.000 ppm, tal como no más de 5000 ppm y, en algunos casos, no más de 1000 ppm, de itrio total (medido como itrio elemental).

Los compuestos de itrio tanto solubles como insolubles pueden servir como la fuente de itrio. Algunos ejemplos de fuentes de itrio adecuadas para su uso en composiciones de revestimiento electrodepositables exentas de plomo son sales de itrio orgánicas e inorgánicas solubles tales como acetato de itrio, cloruro de itrio, formiato de itrio, carbonato de itrio, sulfamato de itrio, lactato de itrio y nitrato de itrio. Cuando el itrio se va a añadir a un baño de electrorrevestimiento en forma de una solución acuosa, el nitrato de itrio, un compuesto de itrio fácilmente disponible, es una fuente preferente de itrio. Otros compuestos de itrio adecuados para su uso en composiciones electrodepositables son compuestos de itrio orgánicos e inorgánicos tales como óxido de itrio, bromuro de itrio, hidróxido de itrio, molibdato de itrio, sulfato de itrio, silicato de itrio, y oxalato de itrio. También se pueden usar complejos de organoitrio e itrio metálico. Cuando el itrio se va a incorporar a un baño de electrorrevestimiento como un componente en la pasta de pigmento, el óxido de itrio es a menudo la fuente preferente de itrio.

Las composiciones electrodepositables que se describen en el presente documento están en forma de una dispersión acuosa. El término "dispersión" se cree que es un sistema resinoso bifásico 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 menos de 1,0 y habitualmente menos de 0,5 micrómetros, a menudo menos de 0,15 micrómetros.

La concentración de la fase resinosa en el medio acuoso es a menudo 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 total de la dispersión acuosa.

Las composiciones electrodepositables que se describen en el presente documento se suministran menudo en forma de dos componentes: (1) una alimentación de resina transparente, que incluye generalmente la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo, es decir, el polímero formador de película principal, el agente de curado, y cualquier componente no pigmentado dispersable en agua adicional; y (2) una pasta de pigmento, que generalmente incluye uno o más colorantes (descritos posteriormente), una resina de molienda dispersable en agua que puede ser igual o diferente que el polímero formador de película principal y, opcionalmente, aditivos tales como adyuvantes de humectación y dispersión.

En ciertas realizaciones, la composición electrodepositable de dos componentes se realiza en la forma de un baño de electrodeposición, como conocen bien los expertos en la materia, en el que los componentes (1) y (2) se dispersan en un medio acuoso que comprende agua y, habitualmente, disolventes de coalescencia. Una ventaja de los métodos de la presente invención, como se ha indicado anteriormente, es que tales baños pueden evitar contaminarse con herrumbre, incluso en ausencia de un equipo de filtración.

Como se ha mencionado anteriormente, además de agua, el medio acuoso puede contener un disolvente de coalescencia. Algunos disolventes de coalescencia útiles son a menudo 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, etilenglicol 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.

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

Algunos ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que se usan en la industria de la pintura y/o se enumeran en la Asociación de Fabricantes de Colorantes Secos (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable 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 molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, el uso del cual será familiar para el experto en la materia.

Algunos ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azoico, monoazoico, bisazoico, naftol AS, de tipo sal (lacas), benzoimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolo pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de dicetopirrolo pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo y mezclas de los mismos. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar de forma intercambiable.

Algunos ejemplos de colorantes incluyen, pero no se limitan a, los que se basan en disolventes y/o agua tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

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

Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limitan a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersos y/o partículas de colorante que producen un efecto deseado de color visible y/u opacidad y/o visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos y colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tales como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por molienda de pigmentos de trabajo orgánicos e inorgánicos con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Algunos ejemplos de dispersiones de nanopartículas y métodos para prepararlas se identifican en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.875.800 B2, que se incorpora al presente documento por referencia. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de nanopartículas en el 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 continua en la que se dispersan "micropartículas de material compuesto" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Algunos ejemplos de dispersiones de nanopartículas revestidas con resina y métodos para prepararlas se identifican en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentado el 24 de junio de 2004, el documento de Solicitud Provisional de Estados Unidos n.º 60/482,167 presentado el 24 de junio de 2003, y el documento de Solicitud de Patente de Estados Unidos con número de serie 11/337,062, presentado el 20 de enero de 2006, que se incorporan al presente documento por referencia.

Algunas composiciones de efectos especiales que se pueden usar incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Algunas composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En ciertas realizaciones, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de un modo tal que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se ve desde diferentes ángulos. Algunos ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.894.086, incorporado al presente documento por referencia. Algunas composiciones de 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 la interferencia es el resultado de una diferencia de índice de refracción dentro del material y no se debe a una diferencia de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones, se puede usar una composición fotosensible y/o una composición fotocrómica, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes luminosas. Las composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a radiación de una longitud de onda específica. Cuando la composición se vuelve excitada, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la radiación, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En ciertas realizaciones, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede ser incolora en un estado excitado y exhibir color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparecer de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Algunos ejemplos de composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocrómicos.

En ciertas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocrómica puede estar asociada a y/o unida al menos parcialmente a, tal como mediante enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia de algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocrómica asociada a y/o unida al menos parcialmente a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, presenta una migración mínima fuera del revestimiento. Algunos ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocrómicas y métodos para prepararlas se identifican en el documento de Solicitud de Estados Unidos con número de serie 10/892,919 presentado el 16 de julio de 2004, incorporado al presente documento por referencia.

En general, el colorante puede estar presente en la composición de revestimiento en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y/o de color deseado. El colorante puede comprender de un 1 a un 65 por ciento en peso, tal como de un 3 a un 40 por ciento en peso o de un 5 a un 35 por ciento en peso, basándose el porcentaje en peso en el peso total de la composición.

Después de la deposición, el revestimiento a menudo se calienta para curar la composición depositada. La operación de calentamiento o curado a menudo se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 120 a 250 ºC, tal como de 120 a 190 ºC, 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 entenderá mediante la descripción previa, la presente invención también se refiere a métodos para evitar la contaminación con herrumbre de un equipo de revestimiento incluso en ausencia de un equipo de filtración en un proceso en el que se reviste un sustrato de metal ferroso. Tales métodos comprenden utilizar una composición de pretratamiento que tiene un pH de 4 a 5,5 y que comprende o, en algunos casos, consiste básicamente en: (a) un compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB; (b) iones fosfato; y (c) agua. En tales métodos de la presente invención, los iones fosfato se mantienen en un baño de la composición de pretratamiento en una cantidad: (i) suficiente para evitar básicamente la formación de herrumbre insoluble en el baño; e (ii) insuficiente para evitar la deposición de una película de metal de los grupos IIIB y/o IVB que tiene un cubrimiento de al menos 100 mg/m^2 sobre el sustrato de metal ferroso.

Como también se entenderá, la presente invención también se refiere a métodos para revestir un sustrato de metal ferroso. Estos métodos comprenden: (a) poner en contacto el sustrato de metal ferroso con una composición de pretratamiento acuosa que tiene un pH de 4 a 5,5 y que comprende o, en algunos casos, consiste básicamente en: (i) un compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB; (ii) iones fosfato; y (iii) agua, en la que los iones fosfato se mantienen en un baño de la composición de pretratamiento en una cantidad suficiente para evitar básicamente la formación de herrumbre insoluble en el baño; y a continuación (b) poner en contacto el sustrato con una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película para formar un sustrato metálico revestido que exhibe propiedades de resistencia a la corrosión. Como se usa en el presente documento, la expresión "propiedades de resistencia a la corrosión" se refiere a la medición de la prevención de la corrosión en un sustrato metálico utilizando el ensayo que se describe en la norma ASTM B117 (ensayo de pulverización con sal). En este ensayo, el sustrato revestido se raya con un cuchillo para exponer la superficie metálica desnuda de acuerdo con la norma ASTM D1654-92. El sustrato rayado se coloca en una cámara de ensayo donde se pulveriza continuamente una solución acuosa de sal sobre el sustrato. La cámara se mantiene a una temperatura constante. El sustrato revestido se expone al entorno pulverizado con sal durante un período de tiempo específico, tal como 250, 500, o 1000 horas. Después de la exposición, el sustrato revestido se retira de la cámara de ensayo y se evalúa la corrosión a lo largo de la ralladura. La corrosión se mide por "avance de ralladura", que se define como la distancia total que recorre la corrosión a lo largo de la ralladura medida en milímetros. Cuando se indica que un sustrato "exhibe propiedades de resistencia a la corrosión" significa que el avance de ralladura exhibido por el sustrato de metal ferroso es no más de 3 milímetros después de someterse a ensayo de acuerdo con la norma ASTM B 117 durante 500 horas en un entorno pulverizado con sal en el caso en el que el sustrato esté revestido con una pintura de polvo de poliéster disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. como PCT79111, de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

Para ilustrar la invención están los siguientes ejemplos que no se considera que sean limitantes de la invención en sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en la memoria descriptiva, son en peso a

menos que se indique otra cosa.

Ejemplos

Ejemplo 1

En un experimento, se colocaron cinco paneles de acero limpios en una solución de agua de un pH de aproximadamente 1,8-2,4 que contenía ácido fluorocircónico y ácido fosfórico (para 90 ppm de Zr y 10 ppm de PO_4^{-3}). Después de construir la concentración ferrosa en aproximadamente 30 ppm, los paneles se retiraron de la solución transparente y se dividió en partes de un galón (3,78 litros).

El primer galón se subdividió en partes de 700 ml a las que se añadió ácido fosfórico (75 % en peso) para producir una serie de baños con iones fosfato de 10, 25, 50, 75 y 100 ppm. La misma serie de niveles de fosfato se repitió con circonio a 125, 150 y 200 ppm.

El pH de todos los baños de muestra se ajustó a 5,0. Los baños que contenían 30 ppm de hierro ferroso y diversas cantidades de circonio e iones fosfato se dejaron reposar en un estado quiescente durante dos días. Después de dos días, se anotó el aspecto de los baños individuales. Los resultados resumidos en la siguiente Tabla 1.0 demuestran que, en este ejemplo, un baño de circonio que contiene 30 ppm de hierro total cambiará de color pardo a un aspecto de color blanco en presencia de 25 a 50 ppm de ion fosfato. El aspecto de color pardo es indicativo de la formación de un óxido de hierro o un oxohidróxido de hierro.

La matriz de resultados mostró que todos los baños de 10 ppm de PO_4^{-3} desarrollaron agua coloreada con herrumbre y un precipitado mayormente de color pardo en el mismo grado; es decir, sin considerar el nivel de Zr. Los siguientes con color más claro fueron todos los baños de 25 ppm de PO_4^{-3} que también tuvieron precipitados con colores más claros. Todos los baños de 50 ppm de PO_4^{-3} fueron casi incoloros con precipitados de tipo cristalino que tenían un color blanquecino apenas apreciable. Los baños de 75 y 100 ppm de PO_4^{-3} fueron todos incoloros con un precipitado cristalino de color blanco. Este precipitado de color blanco fue fosfato férrico, posiblemente con cantidades insignificantes de compuestos de circonio.

Este ejemplo muestra que una proporción en peso de fosfato con respecto a férrico de al menos 1:1, tal como al menos 1,2:1, tal como de 1 a 1,7:1, es suficiente para evitar básicamente la formación de herrumbre insoluble en un baño de pretratamiento que comprende un metal de los grupos IIIB y/o IVB cuando el baño se usa para tratar un sustrato de metal ferroso.

Tabla 1.0

Circonio, ppm	Fosfato, ppm	Aspecto del precipitado	Hierro total, ppm	pH
90	10	Pardo	30	5,0
90	25	Pardo	30	5,0
90	50	Blanco	30	5,0
90	75	Blanco	30	5,0
90	100	Blanco	30	5,0
125	10	Pardo	30	5,0
125	25	Pardo	30	5,0
125	50	Blanco	30	5,0
125	75	Blanco	30	5,0
125	100	Blanco	30	5,0
150	10	Pardo	30	5,0
150	25	Pardo	30	5,0
150	50	Blanco	30	5,0
150	75	Blanco	30	5,0
150	100	Blanco	30	5,0
200	10	Pardo	30	5,0
200	25	Pardo	30	5,0

200	50	Blanco	30	5,0
200	75	Blanco	30	5,0
200	100	Blanco	30	5,0

Ejemplo 2

Se limpiaron paneles de acero usando un limpiador de base alcalina convencional, se aclararon dos veces en agua corriente, se trataron en baños que contenían circonio en un intervalo de 10-150 ppm y fosfato en un intervalo de 10-100 ppm, y a continuación se aclararon posteriormente con agua corriente. Los paneles de acero tratados se pintaron con revestimiento electrodepositado epoxi catiónico P590 o revestimiento en polvo de isocianurato de triglicidilo-poliéster PCT79111, estando ambos disponibles en el mercado en PPG Industries Inc. El rendimiento de corrosión se determinó por exposición de los paneles tratados con circonio y pintados a una pulverización de sal neutra, de acuerdo con la norma ASTM B 117, durante los tiempos indicados en la Tabla 2.0. El rendimiento aceptable para el revestimiento electrodepositado de epoxi catiónico a 1000 horas de exposición de pulverización de sal neutra en este ensayo fue 4,0-5,0 mm de pérdida de ralladura a ½ anchura. El rendimiento aceptable para la pintura de polvo de TGIC-poliéster a 500 horas de exposición de pulverización de sal es 2,0-3,0 mm de pérdida de ralladura a ½ anchura. Los siguientes resultados demuestran que se puede obtener un rendimiento de corrosión aceptable cuando se añaden iones fosfato al baño de tratamiento de circonio. Como se muestra en el ejemplo 1.0, con una concentración baja de ion fosfato, el baño de tratamiento se volvió de color pardo, indicando la presencia de óxido de hierro u oxohidróxido de hierro.

Tabla 2.0

Experimento n.º	PO4	Zr	pH	Fe, ppm	Pérdida de ralladura a ½ anchura, mm		Color del baño envejecido
					P590 1128 h	PCT79111 500 h	
1	10	10	5,0	10	9,0	Na	pardo
2	10	150	5,0	10	3,7	1,75	pardo
3	55	80	5,0	10	2,9	2,8	blanco
4	100	80	5,0	10	4,4	2,7	blanco
5	100	150	5,0	10	3,1	2,35	blanco

Ejemplo 3

Se preparó una solución de pretratamiento a la que se añadieron cantidades crecientes de ácido hexafluorocircónico. Antes de revestir los paneles de acero laminado en frío, el pH del baño se ajustó a 4,7. En primer lugar, se pulverizaron paneles de ACT Labs (Hillsdale, MI) limpiados con un limpiador alcalino (PPG Industries Chemkleen 611L, a un 2 % y 140-150 ºF (60-65,6 ºC)) y se aclararon dos veces antes de entrar en la zona de pretratamiento. El baño de circonio se pulverizó sobre los paneles durante 60 segundos al 9 psi (62 kPa). A continuación se aclararon con agua corriente y finalmente con agua desionizada halo antes de una etapa de secado por infrarrojos.

Se obtuvieron muestras de paneles con niveles de baños de circonio de 0, 10, 15, 20, 50, y 80 ppm. Las secciones de cada una se analizaron mediante XPS (espectroscopía de fotoelectrones de rayos X) para la determinación del espesor de la capa de circonio en los revestimientos. Se determinó que la profundidad de la capa de circonio era el nanómetro al que el perfil cruzado volvía al nivel de porcentaje atómico de un 10 %. La tabla resultante de las profundidades se representó gráficamente frente a la concentración del baño de circonio como se ilustra en la Figura 1.

Usando paneles de la misma serie, se aplicó un electrorrevestimiento acrílico aniónico, disponible en el mercado en PPG Industries, Inc. como Powercron 395 a tres paneles a cada nivel antes del ensayo de corrosión de la norma ASTM B117 y D1654-92. Los resultados se ilustran en la Figura 2. Los resultados confirman que se alcanza un buen grado de protección frente a la corrosión que coincide con la consecución de un espesor mínimo, es decir, de un baño con 20 ppm de circonio.

Ejemplo 4

En la práctica, los baños altamente contaminados con herrumbre son de color rojo pardusco opaco y están precedidos por el aspecto de soluciones de color naranja traslúcidas, que indica la conversión inicial en complejos férricos insolubles. En un experimento, se pulverizaron 10 galones de un baño de pH bajo (-2,7) que contenía

100 ppm de circonio con los paneles de acero durante varias horas hasta que el hierro total alcanzó 50 ppm. El ion ferroso fue aproximadamente 40 ppm. Aunque el baño contenía diez ppm de iones férricos solubles, era transparente e incoloro. Se dividió una muestra grande en porciones a las que se añadieron niveles crecientes de fosfato para determinar el nivel que evitaría la decoloración inicial del baño después de alcanzar un pH de 5. Para la muestra de control sin fosfato, el nivel de férrico aumentó a 24 ppm justo antes de que el baño comenzara a cambiar de color. Los resultados de este experimento se muestran en la Tabla 3.0.

Tabla 3.0

	pH inicial = 5, baño transparente, férrico disponible ~ 24 ppm		
PO_4 ppm	**pH del baño al día siguiente**	**Color del baño al día siguiente**	**Color del precipitado**
0	3,94	naranja claro	Pardo-naranja
5	3,98	naranja claro	Pardo-naranja
10	4,04	ligeramente naranja	Naranja
15	4,15	ligeramente naranja	Naranja
20	4,24	ligeramente naranja	Naranja
25	4,38	ligeramente naranja	Naranja claro
35	4,48	ligeramente naranja	Naranja claro
45	4,54	amarillo claro	Naranja-blanco
55	4,54	amarillo muy claro	Blanco, tinte naranja

Con el aumento de nivel de PO_4, el cambio de color duró más tiempo y no fue tan intenso como para el control de fosfato cero. Además, el pH disminuyó hasta los niveles mostrados en la tabla después de almacenamiento durante una noche, lo que indica la finalización de las etapas de oxidación y precipitación. La disminución de pH fue menor cuanto más fosfato se usó. Después de un cierto nivel de fosfato, el pH permaneció constante, lo que indica un exceso más allá de la cantidad necesaria para el férrico. Durante un par de días, la calidad del precipitado fue evidente, como se describe en la Tabla 3.0. Sin el suficiente fosfato en el sistema, el precipitado se desarrolló como un óxido de color pardo floculento, dando como resultado una disminución considerable del pH. Con suficiente fosfato, el precipitado fue de color blanco con una densidad que estimuló la retirada del hierro antes de que se trasladara corriente abajo.

Los niveles de circonio también se comprobaron para determinar el efecto de cualquier exceso de fosfato. La Figura 3 muestra que aunque se redujo cierta cantidad de circonio en el sistema, la pérdida no fue considerable. A medida que el fosfato convierte el complejo férrico soluble en un fosfato férrico insoluble, el punto de adición equivalente de fosfato a férrico se puede observar mediante la meseta del pH. Esto se produjo a aproximadamente 35-40 ppm de fosfato para las 24 ppm de férrico.

De ese modo, en el baño de trabajo anterior, justo 25-35 ppm de fosfato por 24 ppm de férrico sería suficiente para inhibir el desarrollo de un baño de color pardo rojizo con solo una disminución minoritaria de circonio. La vida del baño para este ejemplo sería considerablemente mayor que la observada por lo general en los baños industriales de la competencia basados en un metal de los grupos IIIB y/o IVB pero que no incluyen iones fosfato. La proporción de fosfato con respecto a férrico está en el intervalo de 1:1 a 1,7:1 basado en peso. Las proporciones mayores podrían comenzar a disminuir demasiado el circonio.

Ejemplo 5

Se obtuvo un concentrado que contenía hierro manteniendo paneles de acero limpios durante dos días en una solución de ácido hexafluorocircónico en agua desionizada que no contenía fosfato. El nivel ferroso final fue aproximadamente 900 ppm y el férrico fue 33 ppm. El concentrado se diluyó a continuación en agua corriente para proporcionar aproximadamente 20 ppm de ferroso y 3 ppm de férrico. Se añadieron cantidades variables de ácido fosfórico seguido del suficiente peróxido de hidrógeno para convertir todo el ferroso en férrico. El pH se ajustó a continuación a 4,7 para cada baño. Después de reposo quiescente durante un día, los baños se analizaron para fosfato y circonio. Los resultados se representan en la Figura 4. Como es evidente, aproximadamente 30 ppm de fosfato serían suficientes para retirar las 20 ppm de férrico mientras se mantienen en solución la mayoría de las 65 ppm del circonio original.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar un sustrato de metal ferroso, que comprende:

(I) poner en contacto el sustrato de metal ferroso con una composición de pretratamiento acuosa que tiene un pH de 4 a 5,5 y que comprende:

(a) un compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB;
(b) iones fosfato; y
(c) agua,

en donde los iones fosfato se mantienen en un baño de la composición de pretratamiento en una cantidad:

(i) que da como resultado una proporción en peso de iones fosfato con respecto a iones férricos de 1 a 1,7:1; y
(ii) que da como resultado una proporción en peso de metal de los grupos IIIB y/o IVB con respecto a iones fosfato de al menos 2:1.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato de metal ferroso comprende acero laminado en frío.

3. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento se pone en contacto con el sustrato de metal ferroso mediante pulverización.

4. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB usado en la composición de pretratamiento es un compuesto de circonio, que comprende preferentemente ácido hexafluorocircónico.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 30 ppm de metal y no más de 150 ppm de metal.

6. El método de la reivindicación 5, en el que la fuente de iones fosfato es ácido fosfórico y/o fosfato monosódico.

7. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento también comprende un metal electropositivo; preferentemente cobre.

8. El método de la reivindicación 1, en el que el pH de la composición de pretratamiento varía de 4,5 a 5,5.

9. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento consiste básicamente en: (a) un compuesto de metal de los grupos IIIB y/o IVB; (b) una fuente de iones fosfato, tal como ácido fosfórico; y (c) agua.

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1, 4-6 y 8 que comprende además

(II) poner en contacto el sustrato obtenido en la etapa (I) con una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película para formar un sustrato de metal revestido que exhibe propiedades de resistencia frente a la corrosión.

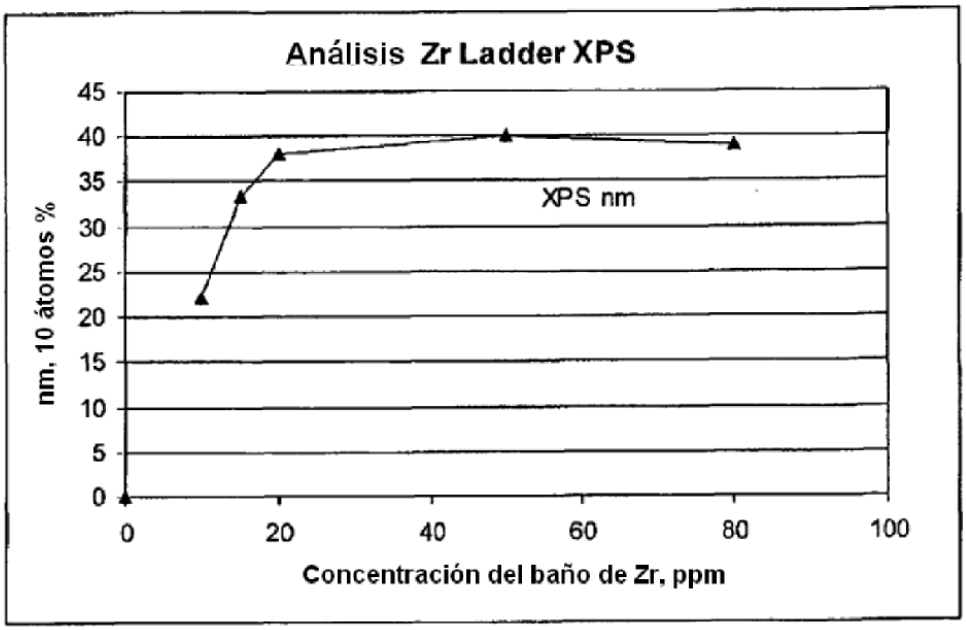
Análisis Zr Ladder XPS
nm, 10 átomos %
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
XPS nm
0
20
40
60
80
100
Concentración del baño de Zr, ppm

Fig. 1

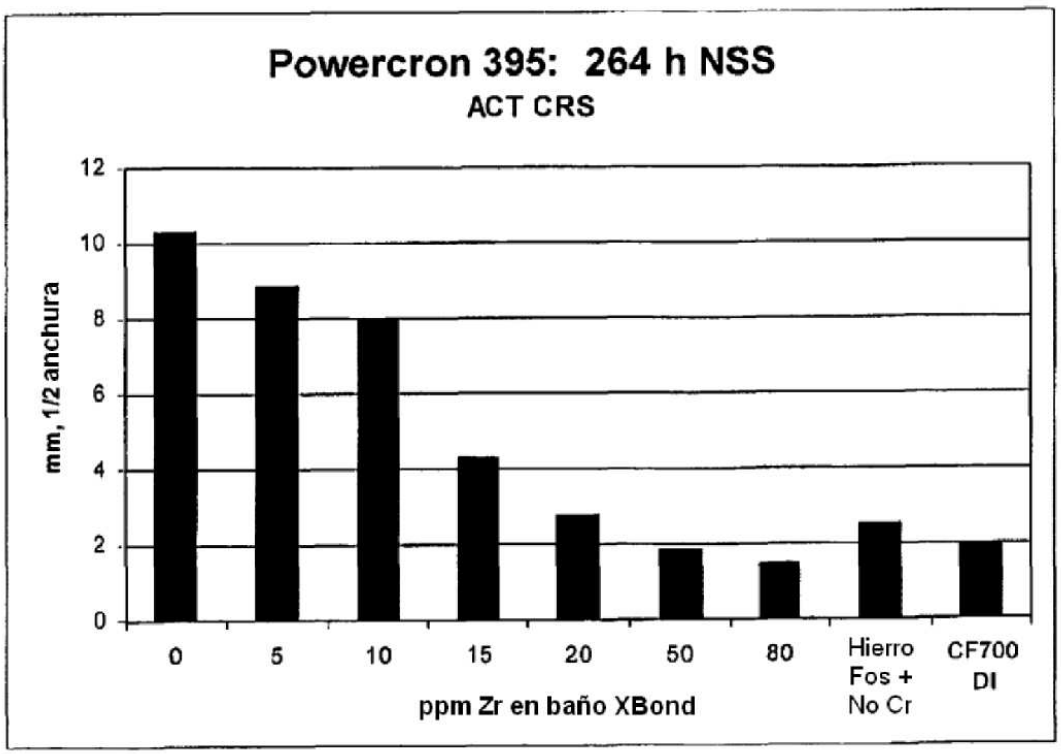
Powercron 395: 264 h NSS
ACT CRS
mm, 1/2 anchura
12
10
8
6
4
2
0
0
5
10
15
20
50
80
Hierro Fos + No Cr
CF700 DI
ppm Zr en baño XBond

Fig. 2

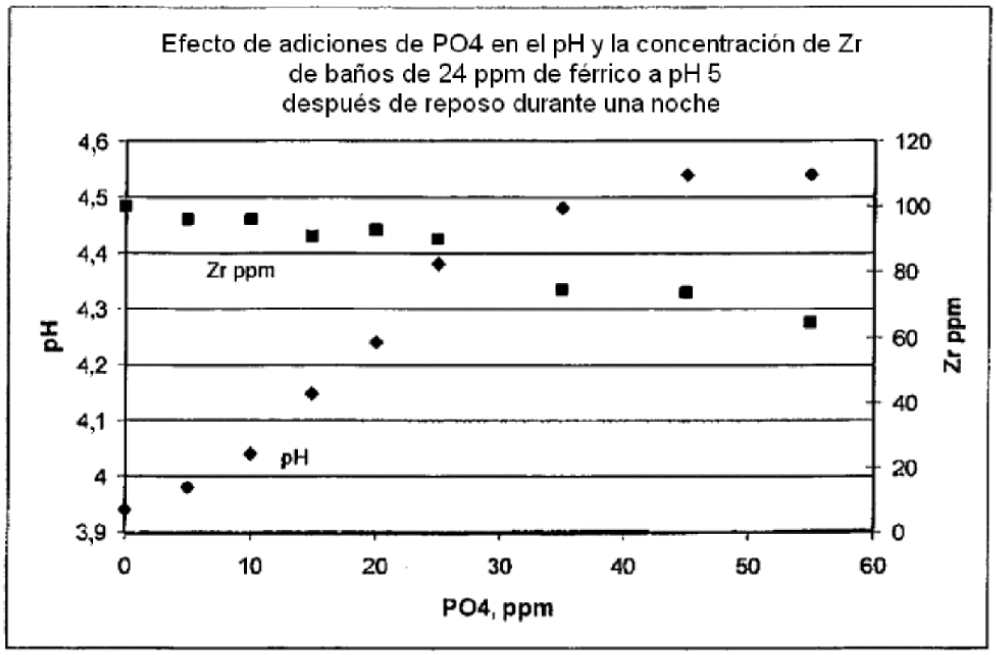
Efecto de adiciones de PO4 en el pH y la concentración de Zr
de baños de 24 ppm de férrico a pH 5
después de reposo durante una noche
pH
Zr ppm
Zr ppm
pH
PO4, ppm
4,6
4,5
4,4
4,3
4,2
4,1
4
3,9
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60

Fig. 3

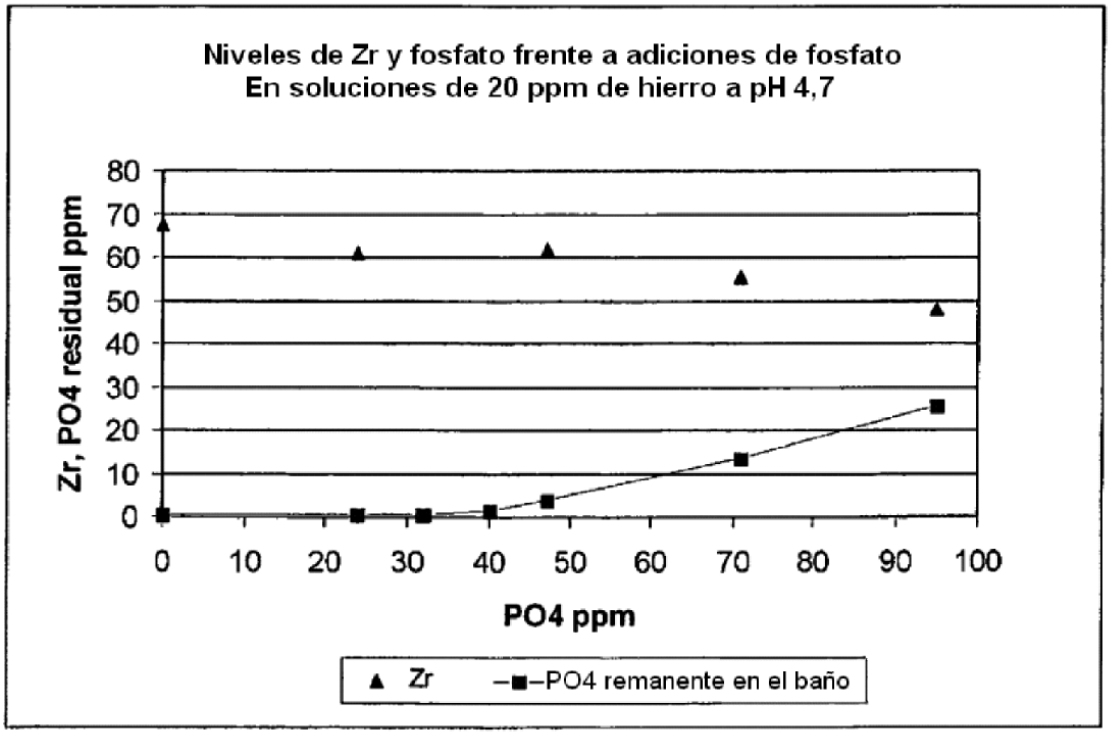
Niveles de Zr y fosfato frente a adiciones de fosfato
En soluciones de 20 ppm de hierro a pH 4,7
Zr, PO4 residual ppm
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
PO4 ppm
Zr
PO4 remanente en el baño

Fig. 4