

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 157**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34	(2006.01)
C09D 5/44	(2006.01)
C25D 13/20	(2006.01)
C23C 18/54	(2006.01)
C23C 22/78	(2006.01)
C23C 28/00	(2006.01)
C23C 28/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.09.2008 PCT/US2008/077663**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2009 WO09045845**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2008 E 08834934 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2193223**

54 Título: **Métodos para recubrir un sustrato metálico**

30 Prioridad:

28.09.2007 US 863919

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 612 157 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 recubrir un sustrato metálico

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a métodos para recubrir un sustrato metálico, incluyendo sustratos ferrosos, tales como acero laminado en frío y acero electrogalvanizado. La presente invención también se refiere a sustratos metálicos recubiertos.

10

Información básica

El uso de revestimientos protectores sobre sustratos metálicos para mejorar la resistencia a la corrosión y adherencia de la pintura es frecuente. Las técnicas convencionales para el recubrimiento de tales sustratos incluyen técnicas que implican el tratamiento previo del sustrato metálico con un recubrimiento de conversión de fosfato y aclarados que contienen cromo. El uso de dichas composiciones que contienen fosfato y/o cromato, sin embargo, es motivo de preocupaciones medioambientales y de salud.

15

20

25

30

Como resultado, se han desarrollado composiciones de pretratamiento sin cromato y/o sin fosfato. Tales composiciones generalmente se basan en mezclas químicas que, de algún modo, reaccionan con la superficie del sustrato y se unen a ella para formar una capa protectora. Por ejemplo, las composiciones de pretratamiento basadas en un compuesto de metal de un grupo IIIB o IVB se han convertido recientemente en más frecuentes. En algunos casos, se ha propuesto incluir cobre en tales composiciones para mejorar las propiedades de resistencia a la corrosión de la composición. Sin embargo, la capacidad de resistencia a la corrosión de estas composiciones de pretratamiento previo, incluso cuando se incluye cobre, en general ha sido significativamente inferior a los pretratamientos convencionales que contienen fosfato y/o cromo. Por otra parte, la inclusión de cobre en tales composiciones puede dar lugar a la decoloración de algunos recubrimientos aplicados posteriormente, tales como ciertos recubrimientos electrodepositados, en particular recubrimientos no negros. Además, la inclusión de cobre en la composición de pretratamiento puede hacer que sea más difícil mantener la composición adecuada de materiales en el baño de pretratamiento, dado que cobre tiende a depositarse sobre la superficie de metal a una velocidad diferente de a los otros metales de la composición.

35

40

Como resultado, sería deseable proporcionar métodos para el tratamiento de un sustrato metálico que supere al menos algunos de los inconvenientes descritos anteriormente de la técnica anterior, incluyendo los inconvenientes medioambientales asociados con el uso de cromatos y/o fosfatos. Por otra parte, sería deseable proporcionar métodos para el tratamiento de sustratos metálicos que, al menos en algunos casos, imparte propiedades de resistencia a la corrosión que son equivalentes, o incluso mejores, a las propiedades de resistencia a la corrosión a través del uso de recubrimientos de conversión de fosfato. También sería deseable proporcionar sustratos metálicos recubiertos relacionados.

Sumario de la invención

En ciertos aspectos, la presente invención se refiere a métodos para el tratamiento de un sustrato metálico que comprende: (a) depositar un metal electropositivo sobre al menos una porción del sustrato, por ejemplo, poniendo en contacto el sustrato con una solución de chapado de una sal metálica soluble, en el que el metal comprende un metal electropositivo, y, a continuación, (b) poner en contacto el sustrato con una composición de pretratamiento que comprende un compuesto del Grupo III B y/o IV B y está sustancialmente libre de fosfato y cromato de cinc.

45

La presente invención también se refiere a sustratos tratados de este modo.

50

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la descripción detallada siguiente, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones y secuencias de etapas alternativas, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de en los ejemplos operativos o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". De acuerdo con esto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos indicados en la siguiente memoria y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar según las propiedades deseadas que se desea obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería interpretarse, al menos, a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo habituales.

55

60

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos se indican con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que necesariamente son el

65

resultado de la variación estándar en sus respectivas mediciones de ensayo.

Asimismo, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento incluye todos los subintervalos incorporados en el mismo. Por ejemplo, con un intervalo de "1 a 10" se pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluido) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que específicamente se indique lo contrario. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se especifique lo contrario, a pesar de que "y/o" se puede utilizar explícitamente en ciertos casos.

Como se ha mencionado anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a métodos para tratar un sustrato metálico. Los sustratos de metal adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos que se utilizan a menudo en el montaje de carrocerías de automóviles, piezas de automóviles y otros artículos, tales como pequeñas piezas de metal, incluyendo elementos de sujeción, es decir, tuercas, pernos, tornillos, fiadores, clavos, grapas, botones, y similares. Los ejemplos específicos de sustratos metálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con metal de cinc, compuestos de cinc o aleaciones de cinc, tal como acero electrolgalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado y acero chapado con aleación de cinc. Asimismo, se pueden usar sustratos de aleaciones de aluminio, de acero chapado en aluminio y de acero chapado con aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen cobre y magnesio, así como aleaciones de estos materiales. Por otra parte, el sustrato de metal desnudo que se está recubriendo mediante los métodos de la presente invención puede ser un borde cortado de un sustrato que, por otro lado, se trata y/o se recubre sobre el resto de su superficie. El sustrato metálico recubierto de acuerdo con los métodos de la presente invención puede estar en forma de, por ejemplo, una hoja de metal o de una pieza fabricada.

El sustrato que se va a tratar de acuerdo con los métodos de la presente invención puede limpiarse primero para eliminar la grasa, la suciedad u otra materia extraña. Esto se suele hacer mediante el empleo de productos de limpieza alcalinos suaves o fuertes, como están disponibles comercialmente, y se utilizan convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales. Ejemplos de productos de limpieza alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen Chemkleen 163, Chemkleen 177, y Chemkleen 490MX, cada uno de los cuales está disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. Tales productos de limpieza a menudo son seguidos y/o precedidos por un aclarado con agua.

Como se ha indicado, en ciertos métodos de la presente invención, un "metal electropositivo" se deposita sobre al menos una porción del sustrato. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "metal electropositivo" se refiere a metales que son más electropositivos que el sustrato metálico. Esto significa que, para los propósitos de la presente invención, el término "metal electropositivo" abarca metales que son menos fácilmente oxidables que el metal del sustrato metálico. Como apreciarán los expertos en la técnica, la tendencia de un metal a oxidarse se denomina potencial de oxidación, se expresa en voltios y se mide con respecto a un electrodo normal de hidrógeno, al que se asigna arbitrariamente un potencial de oxidación de cero. El potencial de oxidación para varios elementos se expone en la tabla siguiente. Un elemento es menos fácilmente oxidado que el otro elemento si tiene un valor de tensión, E*, en la tabla siguiente, que es mayor que la del elemento con el que se está comparando.

Elemento	Reacción de semicelda	Tensión, 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

Por lo tanto, como será evidente, cuando el sustrato metálico comprende uno de los materiales enumerados anteriormente, tal como acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con cinc metálico, compuestos de cinc o aleaciones de cinc, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado, acero

chapado con aleación de cinc, aleaciones de aluminio, acero chapado con aluminio, acero chapado con aleación de aluminio, magnesio y aleaciones de magnesio, entre los metales electropositivos adecuados para la deposición sobre el mismo de acuerdo con la presente invención se incluyen, por ejemplo, níquel, cobre, plata y oro, así como mezclas de los mismos.

5 Además, como se ha indicado, en ciertos métodos de la presente invención, a continuación, el sustrato que tiene el metal electropositivo depositado sobre el mismo se pone en contacto con una composición de pretratamiento. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que, al entrar en contacto con el sustrato, reacciona y altera químicamente la superficie del sustrato y se une a ella para formar una capa protectora.

15 Como se ha indicado, en ciertas realizaciones de la presente invención, un metal electropositivo se deposita primero sobre el sustrato. Se puede usar cualquier técnica adecuada para lograr esta deposición, sin embargo, en ciertas realizaciones, la deposición se lleva a cabo sin el uso de corriente eléctrica. En particular, en ciertas realizaciones, el metal electropositivo se deposita poniendo en contacto el sustrato con una solución de chapado de una sal metálica soluble, tal como una sal de cobre soluble, en la que el metal del sustrato que se disuelve mientras que el metal en la solución, tal como cobre, se deposita sobre la superficie del sustrato.

20 La solución de deposición a la que se hace referencia anteriormente es, a menudo, una solución acuosa de 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. Entre los ejemplos específicos de compuestos de cobre solubles en agua, que son adecuados para su uso en la presente invención, se incluyen, pero no están limitados a los mismos, cianuro de cobre, cianuro de potasio de cobre, sulfato de cobre, nitrato de cobre, pirofosfato de cobre, tiocianato de cobre, etilendiaminotetraacetato de cobre disódico tetrahidrato, 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 de cobre sodio, fluorosilicato de cobre, fluoroborato de cobre y yodato de cobre, así como sales de cobre de ácidos carboxílicos en el ácido fórmico a ácido decanoico de serie homóloga, 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.

35 Cuando los iones de cobre suministrados desde un compuesto de cobre soluble en agua se precipitan como una impureza en forma de sulfato de cobre, óxido de cobre, etc., puede ser preferible añadir un agente de formación de complejos que suprima la precipitación de los iones de cobre, de modo que los estabiliza como un complejo de cobre en la solución.

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

50 Con respecto al agente de formación de complejos, se puede usar un compuesto que puede formar un complejo con los iones de cobre; ejemplos de los mismos incluyen compuestos inorgánicos, tales como compuestos de cianuro y compuestos de tiocianato, y ácidos policarboxílicos, y ejemplos específicos de los mismos incluyen ácido etilendiaminotetraacético, sales del ácido etilendiaminotetraacético, tales como etilendiaminotetraacetato de sodio dihidrógeno dihidrato, ácidos aminocarboxílicos, tales como ácido nitrilotriacético y ácido iminodiacético, ácidos oxicarboxílicos, tales como ácido cítrico y ácido tartárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido etilenediaminotetrametileno-fosfónico y glicina.

55 En ciertas realizaciones, el metal electropositivo, tal como cobre, se incluye en la solución de chapado 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 de los metales totales (medido como metal elemental). En ciertas realizaciones, el metal electropositivo, tal como cobre, se incluye en la solución de chapado en una cantidad no superior a 5.000 ppm, tal como no superior a 1.000 ppm o, en algunos casos, no superior a 500 ppm de los metales totales (medido como metal elemental). La cantidad de metal electropositivo en la solución de chapado puede variar entre cualquier combinación de los valores citados, incluyendo los valores citados.

65 Además de la sal metálica soluble en agua y el agente de formación de complejos opcional, la solución de chapado utilizado en ciertas realizaciones de la presente invención también puede incluir otros aditivos. Por ejemplo, puede usarse un estabilizador, tal como 2-mercaptobenzotiazol. Otros materiales opcionales incluyen agentes tensioactivos que funcionan como antiespumantes o agentes de humectación del sustrato. Se pueden usar tensioactivos

aniónicos, catiónicos, anfotéricos o no iónicos. También son adecuadas las mezclas compatibles de tales materiales. A menudo hay tensioactivos antiespumantes presentes a niveles de hasta 1 por ciento, tal como hasta 0,1 por ciento en volumen, y a menudo hay agentes humectantes presentes a niveles de hasta 2 por ciento, tal como hasta 0,5 por ciento en volumen, basado en el volumen total de la solución.

5 En ciertas realizaciones, la solución de chapado acuosa utilizada en ciertas realizaciones de la presente invención tiene un pH en la aplicación de menos de 7, en algunos casos, el pH está dentro del intervalo de 1 a 4, tal como de 1,5 a 3,5. En ciertas realizaciones, el pH de la solución se mantiene a través de la inclusión de un ácido. El pH de la solución se puede ajustar utilizando ácidos minerales, tales como ácido fluorhídrico, ácido fluorobórico y ácido fosfórico, incluyendo mezclas de los mismos; ácidos orgánicos, tales como ácido láctico, ácido acético, ácido cítrico, ácido sulfámico, o mezclas de los mismos; y bases solubles en agua o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, hidróxido de amonio, amoniaco, o aminas tales como trietilamina, metiletilamina o mezclas de los mismos.

15 La solución de chapado puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de diversas técnicas, incluyendo, por ejemplo, inmersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, aplicación con cepillo o recubrimiento por rodillos. En ciertas realizaciones, se usa una técnica de inmersión se utiliza y la solución, cuando se aplica al sustrato metálico, está a una temperatura que varía de 15 a 85 °C (60 a 185 °F). El tiempo de contacto es, a menudo, de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos. Después de la retirada del sustrato de la solución de chapado, el sustrato puede, si se desea, aclararse con agua y secarse.

20 En ciertas realizaciones, el residuo de la solución de chapado, es decir, el metal electropositivo, está presente en el sustrato en una cantidad que varía de 1 a 1.000 miligramos por metro cuadrado (mg/m²), tal como de 10 a 400 mg/m². El espesor del residuo de la solución de chapado puede variar, pero generalmente es muy delgada, a menudo con un espesor de menos de 1 micrómetro, en algunos casos es de 1 a 500 nanómetros, y, en otros casos, es 10 a 300 nanómetros.

30 Como se ha indicado anteriormente, en ciertos métodos de la presente invención, después de la deposición del metal electropositivo, el sustrato de metálico metal se pone en contacto con una composición de pretratamiento tal como se ha definido anteriormente. Se puede usar cualquier composición de pretratamiento de acuerdo con los métodos de la presente invención, siempre que la composición está sustancialmente libre de fosfatos cristalinos y cromatos.

35 La composición de pretratamiento comprende un compuesto metálico del grupo IIIB y/o del grupo IVB. De hecho, fue un descubrimiento sorprendente e inesperado de la presente invención que la capacidad de resistencia a la corrosión resultante del uso de un método de recubrimiento usando una composición de pretratamiento que comprende un compuesto metálico del grupo IIIB y/o del grupo IVB se puede mejorar significativamente mediante la práctica de los métodos de la presente invención. De hecho, se ha visto que la mejora puede ser tan espectacular que, al menos en algunos casos, el funcionamiento de resistencia a la corrosión resultante del uso de un método de tratamiento de este tipo es equivalente a la alcanzada mediante el uso de un recubrimiento de conversión de fosfato cristalino.

45 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende un vehículo, a menudo un medio acuoso, de modo que la composición está en la forma de una solución o dispersión de un compuesto metálico del grupo IIIB o IVB en el vehículo. En estas realizaciones, la solución o dispersión puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de diversas técnicas conocidas, tales como inmersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, aplicación con cepillo o recubrimiento por rodillos. En ciertas realizaciones, la solución o dispersión, cuando se aplica al sustrato metálico, está a una temperatura que varía de 15 a 65 °C (de 60 a 150 °F). El tiempo de contacto es, a menudo, de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

50 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "metal del grupo IIIB y/o IVB" se refiere a un elemento que está en el grupo IIIB o grupo IVB de la tabla periódica CAS de los elementos, tal como se muestra, por ejemplo, en el Handbook of Chemistry and Physics, 63^a edición (1983). En su caso, pueden usarse los propios metales. En ciertas realizaciones, se utiliza un compuesto metálico del grupo IIIB y/o IVB. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "compuesto metálico del grupo IIIB y/o IVB" se refiere a compuestos que incluyen al menos un elemento que está en el grupo IIIB o el grupo IVB de la Tabla Periódica CAS de los Elementos.

60 En ciertas realizaciones, el compuesto metálico del grupo IIIB y/o del grupo IVB utilizado en la composición de pretratamiento de circonio, titanio, hafnio, itrio, cerio, o una mezcla de los mismos. Entre los compuestos adecuados de circonio se incluyen, pero no se limitan a, ácido hexafluorocircónico, sales de metal alcalino y de amonio de los mismos, carbonato de amonio y circonio, nitrato de circonio, carboxilatos de circonio y carboxilatos de hidroxirconio, tales como ácido hidroflocircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de circonio amónico, lactato de circonio amónico, citrato de circonio amónico, y mezclas de los mismos. Entre los compuestos adecuados de titanio se incluyen, pero no se limitan a los mismos, ácido fluorotitánico y sus sales. Un compuesto adecuado de hafnio incluye, pero no se limita al mismo, nitrato de hafnio. Un compuesto adecuado de itrio incluye,

pero no se limita al mismo, nitrato de itrio. Un compuesto adecuado de cerio incluye, pero no se limita al mismo, nitrato ceroso.

5 En ciertas realizaciones, el compuesto metálico del grupo IIIB y/o el grupo IVB está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 10 ppm de metal, tal como al menos 100 ppm de metal, o, en algunos casos, al menos 150 ppm de metal. En ciertas realizaciones, el compuesto metálico del grupo IIIB y/o el grupo IVB está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 5.000 ppm de metal, tal como al menos 300 ppm de metal, o, en algunos casos, al menos 250 ppm de metal. La cantidad del metal del grupo IIIB y/o
10 IVB en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores citados, incluyendo los valores citados. El pH de la composición de pretratamiento a menudo varía de 2,0 a 7,0, tal como de 3,5 a 5,5. El pH de la composición de pretratamiento puede ajustarse utilizando, por ejemplo, cualquiera de los ácidos y bases identificados anteriormente con respecto a la solución de chapado.

15 En algunas realizaciones, la composición de pretratamiento puede ser un silano o un fosfato no cristalino, tal como fosfato de hierro, que contiene la composición de pretratamiento. Las composiciones de pretratamiento que contienen silano adecuadas incluyen, entre otros, ciertos productos comercialmente disponibles, tales como Silquest A-1100 Silano, que se describe en los ejemplos en el presente documento y que están disponibles comercialmente en Momentive Performance Materials. La composición de pretratamiento que contiene fosfato no cristalino adecuado incluyen la composición de pretratamiento que comprenden fosfato de hierro, fosfato de manganeso, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de cobalto o un fosfato orgánico y/o fosfonato orgánico, tal como se divulga en las patentes de Estados Unidos N.º 5.294.265 en la columna 1, línea 53 a la columna 3, línea 12, y 5.306.526 en la columna 1, línea 46 a la columna 3, línea 8. Las composiciones de pretratamiento que contienen fosfato no cristalinos adecuadas están disponibles comercialmente, tales como Chemfos® 158 y Chemfos® 51, que son composiciones de pretratamiento de fosfato de hierro disponibles comercialmente en PPG Industries, Inc.
20

25 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende también un metal electropositivo, tal como cobre. La fuente de metal electropositivo, tal como cobre, en la composición de pretratamiento puede comprender, por ejemplo, cualquiera de los materiales descritos anteriormente con respecto a la solución de chapado. En ciertas realizaciones, el metal electropositivo se incluye en dichas 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 los metales totales (medido como metal elemental). En ciertas realizaciones, el metal electropositivo se incluye en dichas composiciones de pretratamiento en una cantidad no superior a 500 ppm, tal como no superior a 100 ppm o, en algunos casos, no superior a 50 ppm de los metales totales (medido como metal elemental).
30

35 En ciertas realizaciones, la composición pretratamiento comprende un aglutinante resinoso. Las resinas adecuadas incluyen productos de reacción de una o más alcanolaminas y un material epoxi funcional que contiene al menos dos grupos epoxi, tales como los divulgados en la patente de Estados Unidos N.º 5.653.823. En algunos casos, dichas resinas contienen la funcionalidad beta-hidroxiéster, imida, o sulfuro, incorporadas mediante el uso de ácido dimetilolpropiónico, ftalimida, o mercaptoglicerina como un reactivo adicional en la preparación de la resina. Como alternativa, el producto de reacción es el del éter de diglicidilo de bisfenol A (disponible comercialmente en Shell Chemical Company como EPON 880), ácido dimetilolpropiónico y dietanolamina en una relación molar de 5,0:0,05 a 5,5:1. Otros aglutinantes resinosos adecuados incluyen ácidos poliacrílicos solubles en agua y dispersables en agua, como se divulga en las patentes de Estados Unidos n.º 3.912.548 y 5.328.525; resinas de fenol formaldehído que se describen en las patentes de Estados n.º 5.662.746; poliamidas solubles en agua, tales como las divulgadas en el documento WO 95/33869; copolímeros de ácido maleico o acrílico con éter de alilo como se describe en la solicitud de patente canadiense 2.087.352; y resinas solubles en agua y dispersables que incluyen resinas epoxi, aminoplastos, resinas de fenol-formaldehído, taninos y fenoles de polivinilo como se trata en la patente de Estados Unidos n.º 5.449.415.
40

45 En estas realizaciones de la presente invención, el aglutinante resinoso está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 0,005 por ciento a 30 por ciento en peso, tal como de 0,5 a 3 por ciento en peso, basado en el peso total de los ingredientes de la composición.
50

55 En otras realizaciones, sin embargo, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de cualquier aglutinante resinoso. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de aglutinante resinoso en la composición de tratamiento previo, significa que cualquier aglutinante resinoso está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de menos de 0,005 por ciento en peso. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "completamente libre" significa que no hay nada de aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento.
60

La composición de pretratamiento puede contener, opcionalmente, otros materiales, tales como tensioactivos no iónicos y agentes auxiliares usados convencionalmente en la técnica de pretratamiento. En un medio acuoso, puede haber presentes disolventes orgánicos dispersables en agua, por ejemplo, alcoholes con hasta aproximadamente 8 átomos de carbono, tales como metanol, isopropanol, y similares; o éteres de glicol tales como los éteres monoalquílicos de etilenglicol, dietilenglicol, o glicol de propileno, y similares. Cuando están presentes, los
65

disolventes orgánicos dispersables en agua se utilizan normalmente en cantidades de hasta aproximadamente diez por ciento en volumen, basado en el volumen total de medio acuoso.

5 Otros materiales opcionales incluyen agentes tensioactivos que funcionan como antiespumantes o agentes de humectación del sustrato, tales como los materiales y las cantidades descritas anteriormente con respecto a la solución de chapado.

10 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende además un acelerador de la reacción, tal como iones nitrito, compuestos que contienen grupo nitro, sulfato de hidroxilamina, iones persulfato, iones sulfito, iones hiposulfito, peróxidos, iones de hierro (III), compuestos de hierro de ácido cítrico, iones bromato, iones perclorinato, iones clorato, iones clorito, así como ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sales de los mismos. Ejemplos específicos de materiales adecuados y sus cantidades se describen en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2004/0163736 A1 a [0032] a [0041].

15 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende también un material de carga, tal como una carga silícea. Los ejemplos no limitantes de cargas adecuadas incluyen sílice, mica, montmorillonita, caolinita, asbestos, talco, tierra de diatomeas, vermiculita, zeolitas naturales y sintéticas, cemento, silicato de calcio, silicato de aluminio, silicato de aluminio y sodio, polisilicato de aluminio, geles de sílice de alúmina, y partículas de vidrio. Además de las cargas silíceas, también se pueden usar otras cargas particuladas finamente divididas
20 sustancialmente insolubles en agua. Entre los ejemplos de tales cargas opcionales se incluyen negro de carbón, carbón de leña, grafito, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de cinc, óxido de antimonio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, disulfuro de molibdeno, sulfuro de cinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio, y carbonato de magnesio.

25 Como se ha indicado, en ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancial o, en algunos casos, completamente libre de cromato y/o fosfato de metal pesado. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "sustancialmente libre", cuando se utiliza en referencia a la ausencia de cromato y/o fosfato de metal pesado, tal como fosfato de cinc, en la composición de pretratamiento significa que estas sustancias no están presentes en la composición en una medida tal que causan una carga para el medio ambiente. Es decir, no se usan
30 sustancialmente y la formación de lodos, tal como fosfato de cinc, formado en el caso de utilizar un agente de tratamiento basado en fosfato de cinc, se elimina.

Además, en ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de cualquier material orgánico. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión
35 "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de materiales orgánicos en la composición, significa que cualquier material orgánico está presentes en la composición, si acaso, como una impureza incidental. En otras palabras, la presencia de cualquier material orgánico no afecta a las propiedades de la composición. Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "completamente libre" significa que no hay nada de material orgánico en la composición.

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

Después del contacto con la solución de pretratamiento, el sustrato puede aclararse con agua y secarse.

50 Se ha descubierto, sorprendentemente, que la deposición de un metal electropositivo antes de poner en contacto un sustrato metálico con una composición de pretratamiento puede dar lugar, al menos en algunos casos, a un sustrato metálico que tiene capacidades de resistencia a la corrosión que mejoran sustancialmente en comparación con ciertos casos en los que un metal electropositivo está simplemente incluido dentro de una composición de pretratamiento. De hecho, se ha visto que la mejora puede ser tan espectacular que, al menos en algunos casos, el funcionamiento de resistencia a la corrosión resultante del uso de un método de tratamiento de este tipo es
55 equivalente a la alcanzada mediante el uso de un recubrimiento de conversión de fosfato cristalino.

En ciertas realizaciones de los métodos de la presente invención, después de que el sustrato se pone en contacto con la composición de pretratamiento, se pone en contacto con una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película. Puede usarse cualquier técnica adecuada para poner en contacto el sustrato con
60 una composición de recubrimiento, incluyendo, por ejemplo, cepillado, inmersión, recubrimiento por flujo, pulverización y similares. En ciertas realizaciones, sin embargo, como se describe con mayor detalle a continuación, dicho contacto comprende una etapa de electrorrecubrimiento en la que una composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico por electrodeposición.

65 Tal como se utiliza en el presente documento, la expresión "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua de autosoporte sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras la

retirada de cualquier diluyente o vehículo presente en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o elevada. Las resinas formadoras de película convencionales que pueden usarse incluyen, sin limitación, las que se utilizan normalmente en composiciones de recubrimiento de automoción OEM, composiciones de recubrimiento de reacadado de automoción, composiciones de recubrimiento industriales, composiciones de recubrimiento arquitectónicas, composiciones de recubrimiento de bobinas y composiciones de recubrimiento aeroespaciales, entre otras.

En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento comprende una resina formadora de película termoestable. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "termoestable" se refiere a resinas que "fijan" de forma irreversible el curado o reticulación, en el que las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen entre sí por enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia generalmente a una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición a menudo inducida, por ejemplo, por calor o radiación. Las reacciones de curado o reticulación también pueden llevarse a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, una resina termoestable no se fundirá tras la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de recubrimiento comprende una resina formadora de película termoplástica. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "termoplástico" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no están unidos por enlaces covalentes y, de este modo, pueden someterse a flujo de líquido tras el calentamiento y son solubles en disolventes.

Como se ha indicado anteriormente, en ciertas realizaciones, el sustrato se pone en contacto con una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película de una etapa de electrorrecubrimiento, en el que una composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico mediante electrodeposición. En el proceso de la electrodeposición, el sustrato metálico que se está tratando, que sirve como un electrodo y un contraelectrodo eléctricamente conductor se colocan en contacto con una composición iónica, electrodepositable. Tras el paso de una corriente eléctrica entre el electrodo y el contraelectrodo mientras están en contacto con la composición electrodepositable, una película adherente de la composición electrodepositable depositará de una manera sustancialmente continua sobre el sustrato metálico.

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

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

En ciertas realizaciones, las composiciones electrodepositables utilizadas en ciertas realizaciones de la presente invención contienen, como un polímero principal formador de película, una resina iónica, a menudo catiónica, y electrodepositable que contiene hidrógeno activo. Se conoce una amplia variedad de resinas formadoras de película electrodepositables y se pueden utilizar en la presente invención siempre que los polímeros sean "dispersables en agua", es decir, adaptados para que se solubilizan, dispersen o emulsionen 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 se prefiere, grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

Los ejemplos de resinas formadoras de película adecuadas para su uso en composiciones electrodepositables aniónicas son polímeros que contienen ácido carboxílico solubilizados en agua, tales como el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido o anhídrido insaturado y cualquier material de modificación insaturado adicional, que se hacen reaccionar adicionalmente con poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de ésteres hidroxialquilo de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y, al menos, otro monómero etilénicamente insaturado. Aún otra resina formadora de película electrodepositable adecuada comprende un vehículo alquídico de aminoplasto, 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 describe en la patente de Estados Unidos N.º 3.749.657 en la columna 9, líneas 1 a 75, y la columna 10, líneas 1-13. Otros polímeros funcionales ácidos también se pueden utilizar, tales como poliepóxido fosfatado o polímeros acrílicos fosfatados, como conocen los expertos en la técnica.

Como se ha mencionado anteriormente, a menudo es deseable que la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo (a) es catiónica y capaz de depositarse sobre un cátodo. Entre los ejemplos de tales resinas catiónicas formadoras de película se incluyen resinas que contienen grupo de sal de amina, tales como los productos de reacción de solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos n. 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338; y 3.947.339. A menudo, estas resinas que contienen grupos de sales de amina se utilizan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede estar completamente bloqueado, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3,984,299, o el isocianato puede bloquearse parcialmente y reaccionar con el esqueleto de resina, tal como se

describe en la Patente de Estados Unidos n.º 3.947.338. Asimismo, las composiciones de un solo componente, como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 4.134.866 y DE-OS No. 2.707.405 se pueden utilizar como la resina formadora de película. Además de los productos de reacción de epoxi-amina, las resinas formadoras de película se pueden seleccionar también de resinas acrílicas catiónicas, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos n.º 3.455.806 y 3.928.157.

Además de las resinas que contienen grupo de sal de amina, también se pueden emplear las resinas que contienen grupos de sales de amonio cuaternario, tales como las formadas a partir de la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Los ejemplos de otras resinas catiónicas son resinas que contienen grupos de sales ternarias de sulfonio y resinas que contienen grupos de sales cuaternarias de fosfonio, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos n.º 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Asimismo, pueden usarse resinas formadoras de película que curan a través de transesterificación, tal como se describen en la solicitud europea n.º 12463. Además, pueden usarse composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich, tal como se describe en la 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 primarias y/o secundarias, tal como se describen en las patentes de Estados Unidos N.º 3.663.389; 3.947.339 y 4.116.900. En la patente de Estados Unidos N.º 3.947.339, un derivado de poliuretina de una poliamina, tal como dietilentriamina o trietilentetraamina, se hace reaccionar con un poliepóxido. Cuando el producto de la reacción se neutraliza con ácido y se dispersa en agua se generan grupos de amina primaria libre. Asimismo, se forman productos equivalentes cuando el poliepóxido se hace reaccionar con un exceso de poliaminas, tal como dietilentriamina y trietilentetraamina, y el exceso de poliamina se retira al vacío de la mezcla de reacción, como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 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 1 a 60 por ciento en peso, tal como de 5 a 25 por ciento en peso, basado en el peso total del baño de electrodeposición.

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

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

Los agentes de curado de aminoplasto se utilizan a menudo junto con la resina que contiene electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de 5 por ciento a 60 por ciento en peso, tal como de 20 por ciento a 40 por ciento en peso, estando los porcentajes basados en el peso total de los sólidos de la 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 ser bloquearse totalmente, como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 3.984.299 en la columna 1, líneas 1 a 68, la columna 2 y la columna 3, líneas 1 a 15, o parcialmente bloqueados y hacerse reaccionar con el esqueleto polimérico, como se describe en la Patente de Estados Unidos n.º 3.947.338 en la columna 2, líneas 65 a 68, la columna 3 y la columna 4, líneas 1 a 30. Por "bloqueado" se quiere decir que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto de manera que el grupo isocianato bloqueado es estable a los hidrógenos activos a temperatura ambiente pero reactivo con los hidrógenos activos en el polímero formador de película a temperaturas elevadas, usualmente entre 90 °C y 200 °C.

Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos, y los ejemplos representativos incluyen difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), 2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), incluyendo mezclas de los mismos, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno y hexametileno, dicitlohexilmetano-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 incluiría 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 dioles y trioles de policaprolactona (relación NCO/OH equivalente superior a 1).

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

10 En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película termoestable también comprende itrio. En ciertas realizaciones, el itrio está presente en dichas composiciones en una cantidad de 10 a 10.000 ppm, tales como no más de 5.000 ppm, y, en algunos casos, no más de 1000 ppm, del itrio total (medido como itrio elemental).

15 Ambos compuestos de itrio solubles e insolubles pueden servir como fuente de itrio. Ejemplos de fuentes de itrio adecuados para su uso en composiciones de recubrimiento electrodepositables libres de plomo son las 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 debe añadir a un baño de electrorrecubrimiento, como una solución acuosa, el nitrato de itrio, un compuesto de itrio fácilmente disponible, es una fuente de itrio preferida. Otros compuestos de itrio adecuados para su uso en composiciones electrodepositables son compuestos de itrio orgánicos e inorgánicos, tales como óxido de itrio, bromuro de itrio, hidróxido de itrio, molibdato de itrio, sulfato de itrio, silicato de itrio y oxalato de itrio. También se pueden usar complejos de itrio orgánico y metal de itrio. Cuando el itrio se debe incorporar en un baño de electrorrecubrimiento como componente en la pasta de pigmento, a menudo se usa óxido de itrio como la fuente preferida de itrio.

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

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

35 Las composiciones electrodepositables descritas en el presente documento se suministran a menudo como dos componentes: (1) una alimentación de resina transparente, que incluye, generalmente, la resina iónica electrodepositable que contiene hidrógeno activo, es decir, el polímero principal formador de película, 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 pigmentos, una resina molida dispersable en agua que puede ser la misma o diferente del polímero principal formador de película, y, opcionalmente, aditivos, tales como agentes humectantes o agentes auxiliares de dispersión. Los componentes del baño de electrodeposición (1) y (2) se dispersan en un medio acuoso que comprende agua y, normalmente, disolventes coalescentes.

45 Como se ha mencionado, además de agua, el medio acuoso puede contener un disolvente coalescente. Los disolventes coalescentes útiles son, a menudo, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. Los disolventes coalescentes preferidos son, a menudo, alcoholes, polioles y cetonas. Los disolventes coalescentes específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno y propilenglicol, y los éteres de monoetilo, monobutilo y monohexilo de etilenglicol. La cantidad de disolvente coalescente está, generalmente, entre 50 0,01 y 25 por ciento, tal como de 0,05 a 5 por ciento en peso basado en el peso total del medio acuoso.

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

60 Ejemplo de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los utilizados en la industria de la pintura y/o se indican 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 es insoluble pero humedecible en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse mediante el uso de un vehículo molido, tal como un vehículo molido acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la técnica.

65 Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento bruto de de

dioxazina carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, pigmentos de antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, quinoftalona, rojo diceto pirrol pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbono y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden utilizar indistintamente.

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

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

Como se señaló anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión,, que incluye, entre otros, 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 color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes, tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como de menos de 70 nm o de menos de 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse mediante molienda de las reservas de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de molienda que tiene un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas y métodos para fabricarlas se identifican en la patente de Estados Unidos n.º 6.875.800 B2, que se incorpora en el presente documento por referencia. Las dispersiones de nanopartículas pueden producirse también mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gas y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Tal como se utiliza en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" pequeñas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Dispersiones de ejemplo de nanopartículas recubiertas con resina y métodos para fabricarlas se identifican en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, solicitud provisional de Estados Unidos n.º 60/482,167 presentada el 24 de junio de 2003 y la solicitud de Patente de Estados Unidos n.º de serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

Ejemplo de composiciones de efectos especiales que pueden usarse incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto, tales como reflectancia, brillo perlado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, gonicromismo y/o cambio de color. 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 manera que el color de los cambios de recubrimiento cuando el recubrimiento se ve a diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efectos de color identifican en la patente de Estados Unidos n.º 6.894.086. Composiciones adicionales de efectos de color pueden incluir mica transparente recubierta y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que los resultados de la interferencia de un diferencial del índice de refracción dentro del material no y debido a la diferencia de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones, en la presente invención se puede utilizar una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altera de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz. Las composiciones fotocromáticas y fotosensibles pueden activarse mediante la exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En ciertas realizaciones, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparecer en cuestión de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocromáticos.

En ciertas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática pueden estar asociadas y/o al menos parcialmente unidas, tal como mediante enlace covalente, a un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En contraste con algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del recubrimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocromática asociadas y/o al menos parcialmente unidas a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, tienen una migración mínima fuera del recubrimiento. Ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y métodos para fabricarlas se identifican en la solicitud de Estados Unidos n.º de serie 10/892,919, presentada el 16 de julio de 2004.

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

5 Después de la deposición, el recubrimiento 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 120-250 °C, tal como de 120 a 190 °C, durante un período de tiempo que varía de 10 a 60 minutos. En ciertas realizaciones, el grosor de la película resultante es de 10 a 50 micrómetros.

10 Como se apreciará por la descripción anterior, la presente invención se refiere a métodos para el recubrimiento de un sustrato metálico, que comprende: (a) depositar un metal electropositivo sobre al menos una porción del sustrato, a continuación, (b) poner en contacto el sustrato con una composición de pretratamiento ese comprende un compuesto de metal del grupo III B y/o del grupo IV B y está sustancialmente libre d fosfato y cromato de cinc. y, después, opcionalmente (C) depositar un recubrimiento sobre el sustrato que se forma a partir de una composición que comprende una resina formadora de película. Estos métodos de la presente invención no incluyen el depósito de un recubrimiento que contiene fosfato o cromato de cinc sobre el sustrato.

20 Como se ha indicado a lo largo de la descripción anterior, los métodos y sustratos recubiertos de la presente invención, en ciertas realizaciones, no incluyen la deposición de un fosfato de metal pesado, tal como fosfato de cinc, o un cromato. Como resultado, se evitan los inconvenientes medioambientales asociados con tales materiales. Sin embargo, se ha demostrado que los métodos de la presente invención proporcionan sustratos recubiertos que son, al menos en algunos casos, resistentes a la corrosión a un nivel comparable con, en algunos casos incluso superior a (como se ilustra en los ejemplos), métodos en los que se utilizan tales materiales. Este es un descubrimiento sorprendente e inesperado de la presente invención y satisface una necesidad de largo tiempo en la técnica. Además, se ha demostrado que los métodos de la presente invención evitan la decoloración de los recubrimientos aplicados posteriormente, tales como ciertos recubrimientos electrodepositados no negros.

25 La invención se ilustra en los ejemplos siguientes, que no deben considerarse como limitantes de la invención a sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en toda la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

35 Paneles de acero laminado en frío (CRS) se limpiaron por pulverización con una solución de Chemkleen 490MX, un limpiador alcalino disponible en PPG Industries, durante dos minutos a 49 °C (120 °F). Después de la limpieza alcalina, los paneles se aclararon completamente con agua desionizada. A continuación, algunos de los paneles se sumergieron en una solución de pretratamiento de circonio que contiene diversos niveles de cobre, durante dos o cinco minutos a 49 °C (120 °F). La solución de pretratamiento de circonio se preparó diluyendo ácido hexafluorocircónico con agua a una concentración de circonio de 175 ppm (como circonio) y ajustando el pH a 4,5 con amoníaco diluido, y añadiendo la cantidad deseada de cobre como el dihidrato de cloruro de cobre (II). Estos paneles se aclararon después a fondo con agua desionizada y, después, se secaron con un soplado de aire caliente. Los otros paneles se sumergieron en una solución ácida que contiene diversas cantidades de cobre durante dos minutos a 49 °C (120 °F). La solución de ácido se preparó diluyendo 198,1 gramos de ácido fosfórico al 85 %, 8,5 gramos de ácido nítrico al 70 %, 16,5 gramos de Triton TM X-100 (disponibles en The Dow Chemical Company) y 11,1 gramos de Triton CF-10 (disponibles en The Dow Chemical Company) a 18,9 litros (cinco galones) de volumen con agua desionizada y, a continuación, neutralizando a pH 3,0 con tampón Chemfil (disponible en PPG Industries) y, después, añadiendo la cantidad deseada de cobre como el cloruro de cobre (II) dihidrato. Después del tratamiento en la solución de ácido, los paneles se aclararon a fondo con agua desionizada y, después, se sumergieron en una solución de pretratamiento de circonio, durante dos o cinco minutos a 49 °C (120 °F) como anteriormente, excepto que la solución de pretratamiento de circonio no contenía cobre. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento de circonio, los paneles se aclararon a fondo con agua desionizada y, después, se secaron con un soplado de aire caliente. Todos los paneles pretratados se sometieron después a electrorrecubrimiento con ED 6100H, un electrorrecubrimiento catódico disponible en PPG Industries. El baño de recubrimiento ED 6100H se preparó y se recubrió, y los paneles recubiertos se curaron, de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

Después del recubrimiento, algunos paneles se sometieron a análisis de acuerdo con GM 9540-P ("Ciclo B"), un ensayo de corrosión cíclica, durante 60 ciclos. Los otros paneles se sometieron a la prueba de resistencia al agua salina de Honda durante 35 ciclos. + Después de los ensayos, los paneles se sometieron a chorro de medios para eliminar la pintura suelta y los productos de corrosión y la pérdida de la pintura desde la ranura (fluencia) y se calculó el promedio en milímetros para cada panel. Los resultados aparecen en la Tabla I, a continuación:

Tabla I

Cobre en baño ácido	Cobre en baño de circonio, ppm	Tiempo de inmersión en circonio de pretratamiento	Fluencia promedio	
			Ciclo B	Sal Honda
Sin etapa de ácido	10 ppm	2 min	6 mm	5 mm
10 ppm	0 ppm	2 min	4 mm	5 mm
Sin etapa de ácido	10 ppm	5 min	7 mm	6 mm
10 ppm	0 ppm	5 min	6 mm	5 mm
Sin etapa de ácido	20 ppm	2 min	10 mm	10 mm
20 ppm	0 ppm	2 min	4 mm	3 mm
Sin etapa de ácido	20 ppm	5 min	8 mm	16 mm
20 ppm	0 ppm	5 min	5 mm	8 mm

Un panel de CRS fosfatado con cinc con un aclarado posterior con agua desionizada, sometido a electrorrecubrimiento con el mismo recubrimiento, normalmente tendría de 5 a 6 mm de fluencia después de 60 ciclos de ensayos del ciclo B, y un promedio de 9 mm fluencia después de 35 ciclos de pruebas de inmersión salina de Honda. Un panel de fosfatado con cinc con un aclarado posterior a base de circonio, sometido a electrorrecubrimiento con el mismo recubrimiento, normalmente tendría aproximadamente 3 mm de fluencia después de 60 ciclos de ensayos del ciclo B, y aproximadamente 4 mm de fluencia después de 35 ciclos de pruebas de inmersión salina de Honda.

Ejemplo 2

Los paneles de CRS se limpiaron por pulverización con una solución de Chemkleen 490MX, un limpiador alcalino disponible en PPG Industries, durante dos minutos a 49 °C (120 °F). Después de la limpieza alcalina, los paneles se aclararon completamente con agua desionizada. A continuación, algunos de los paneles se sumergieron en una solución de pretratamiento de circonio que contiene diversos niveles de cobre, durante dos minutos a 29 °C (85 °F). La solución de pretratamiento de circonio se preparó diluyendo ácido hexafluorocircónico con agua a una concentración de circonio de 175 ppm (como circonio) y ajustando el pH a 4,5 con amoníaco diluido, y añadiendo la cantidad deseada de cobre como el nitrato de cobre (II) hemipentahidrato. Estos paneles se aclararon después a fondo con agua desionizada y, después, se secaron con un soplado de aire caliente. Los otros paneles se sumergieron en una solución ácida que contiene diversas cantidades de cobre durante dos minutos a 49 °C (120 °F). La solución de ácido se preparó como en el ejemplo 1, excepto que el cobre se añadió como nitrato de cobre (II) hemipentahidrato. Después del tratamiento en la solución de ácido, los paneles se aclararon a fondo con agua desionizada y, después, se sumergieron en una solución de pretratamiento de circonio, durante dos minutos a 29 °C (85 °F) como anteriormente, excepto que la solución de pretratamiento de circonio no contenía cobre. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento de circonio, los paneles se aclararon a fondo con agua desionizada y, después, se secaron con un soplado de aire caliente. Todos los paneles pretratados se sometieron después a electrorrecubrimiento con ED 6100H, un electrorrecubrimiento catódico disponible en PPG Industries. El baño de recubrimiento ED 6100H se preparó y se recubrió, y los paneles recubiertos se curaron, de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

Después del recubrimiento, los paneles se analizaron para determinar la resistencia a la corrosión como en el Ejemplo 1, con algunos paneles sometidos al Ciclo B durante 60 ciclos y otros a la resistencia al agua salina de Honda durante 35 ciclos, como en el Ejemplo 1. Después de los ensayos, los paneles se sometieron a chorro con medios para eliminar la pintura suelta y productos de corrosión y se midió pérdida de pintura desde la ranura (fluencia) y se calculó el promedio en milímetros para cada panel. Los resultados aparecen en la Tabla II, a continuación:

Tabla II

Cobre en baño ácido	Cobre en baño de circonio	Fluencia promedio	
		Ciclo B	Sal Honda
Sin tratamiento con ácido	0	11 mm	15 mm
	3	10 mm	12 mm
	10	12 mm	8 mm
	50	7 mm	9 mm
	100	6 mm	12 mm
	500	22 mm	40 mm
0 ppm	Sin tratamiento con cobre en circonio	10 mm	15 mm
3 ppm		12 mm	15 mm
10 ppm 10 ppm		7 mm	10 mm
50 ppm		4 mm	6 mm
100 ppm		4 mm	5 mm
500 ppm		4 mm	6 mm

Ejemplo 3

- Los paneles de CRS se limpiaron por pulverización con Chemkleen 490MX y después se aclararon con agua desionizada, como se detalla en los ejemplos anteriores. Algunos de estos paneles se trataron a continuación en un tratamiento de ácido que contiene cobre. La solución de tratamiento de ácido se preparó diluyendo 39,7 gramos de ácido sulfúrico al 96 %, 287 gramos de ácido hidroxiacético al 70 %, 16,5 gramos de Triton™ X-100 (disponibles en The Dow Chemical Company) y 11,1 gramos de Triton CF-10 (disponibles en The Dow Chemical Company) a 18,9 litros (cinco galones) de volumen con agua desionizada y, a continuación, neutralizando a pH 3,0 con tampón Chemfil (disponible en PPG Industries) y, después, añadiendo 50 ppm de cobre como el sulfato de cobre pentahidrato. Los paneles tratados en la etapa de ácido se lavaron, a continuación, a fondo con agua desionizada. Los paneles tratados con ácido, así como los no tratados en la etapa de ácido, se sometieron a continuación, a un pretratamiento con fosfato de hierro seguido de un aclarado con agua desionizada y con soplado de el aire caliente, o un pretratamiento de silano sin aclarado, pero con un horno de cocido posterior durante cinco minutos a 104 °C (220 °F). El pretratamiento de fosfato de hierro era CHEMFOS 51 (disponible en PPG Industries), aplicado a 5 % v/v y pH 5,5 durante un minuto a 60 °C (140 °F) mediante aplicación por pulverización. El pretratamiento con silano fue del 2 % p/v de silano γ -aminopropiltrióxido de silano (Silquest A-1100, disponible en Momentive Performance Materials Inc.), se ajustó a pH 8,5 con ácido acético y se aplicó mediante una inmersión de 30 segundos sin aclarado posterior.
- Después del pretratamiento, se sometieron todos los paneles a electrorrecubrimiento con ED 6100H, un electrorrecubrimiento catódico disponible en PPG Industries. El baño de recubrimiento ED 6100H se preparó y se recubrió, y los paneles recubiertos se curaron, de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Después de recubrir, los paneles se sometieron a ensayos del Ciclo B durante 60 ciclos. Después de los ensayos, los paneles se sometieron a chorro de medios para eliminar la pintura suelta y los productos de corrosión y se midió la fluencia y se calculó el promedio en milímetros para cada panel. Los resultados aparecen en la Tabla III, a continuación:

Tabla III

Pretratamiento	Etapas de ácido que contiene cobre	Fluencia promedio en el ensayo del ciclo B
Silano	No	25 mm
Silano	Sí	15 mm
Fosfato de hierro	No	23 mm
Fosfato de hierro	Sí	9 mm

Ejemplo 4

- Los paneles de CRS se limpiaron por pulverización con Chemkleen 490MX y después se aclararon con agua desionizada, como se detalla en los ejemplos anteriores. Algunos de estos paneles se trataron a continuación en un tratamiento de ácido que contiene cobre. La solución de tratamiento ácido se preparó diluyendo ácido sulfúrico al 96 a 9,3 gramos por litro, añadiendo Triton-100 y Triton CF-10 a concentraciones de 0,88 y 0,59 gramos por litro, respectivamente, y ajustando el pH a 3,0 con tampón de Chemfil. Se añadió suficiente sulfato de cobre pentahidratado para proporcionar una concentración de 75 ppm de cobre. Los paneles tratados en la etapa de ácido se lavaron, a continuación, a fondo con agua desionizada. Todos los paneles se sumergieron después en una solución de circonio de pretratamiento a 49 °C (120 °F) durante dos minutos y después se aclararon con agua desionizada y se secaron por soplado con aire caliente. La solución de circonio de pretratamiento se preparó diluyendo ácido hexafluorocirconio con agua hasta una concentración de circonio de 175 ppm (como circonio) y ajustando el pH a 4,5 con amoníaco diluido.

- Después del pretratamiento, se sometieron los paneles electrorrecubrimiento con ED 6100H, un electrorrecubrimiento catódico disponible en PPG Industries. El baño de recubrimiento ED 6100H se preparó y se recubrió de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Sin embargo, en lugar de curar el recubrimiento electrodepositado, los paneles se dejaron secar en condiciones ambientales durante dos minutos. Entonces, se realizó un rayado sobre cada panel usando un cortador de dentado múltiple familiar para los expertos en la técnica. Se aplicó cinta al área rayada y se estiró utilizando Scotch Filament Tape 898, disponible en 3M, y se anotó cualquier pérdida de adherencia. El borde del panel se encintó y estiró de forma similar, sin rayado, y observó cualquier pérdida de adherencia. Los paneles con el tratamiento ácido que contiene cobre no exhibieron prácticamente ninguna pérdida de adhesión. Los paneles sin el tratamiento de ácido que contiene cobre, por el contrario, exhibieron pérdida de adhesión sobre la mayor parte de la zona de rayado, así como la zona encintada del borde. La superficie expuesta brillante indica que la pérdida de adherencia estaba en la interfase sustrato-pretratamiento.

Ejemplo 5

Paneles de acero laminado en frío se limpiaron por pulverización con una solución de Chemkleen 490MX, un limpiador alcalino disponible en PPG Industries, durante dos minutos a 49 °C (120 °F). Después de la limpieza

alcalina, los paneles se aclararon completamente con agua desionizada. A continuación, algunos de los paneles se sumergieron en una solución de pretratamiento de circonio que contiene 10 ppm de cobre, durante veinte minutos a 49 °C (120 °F). La solución de pretratamiento de circonio se preparó diluyendo ácido hexafluorocircónico con agua a una concentración de circonio de 175 ppm (como circonio) y ajustando el pH a 4,5 con amoníaco diluido, y añadiendo la cantidad deseada de cobre como el dihidrato de cloruro de cobre (II). Estos paneles se aclararon después a fondo con agua desionizada y, después, se secaron con un soplado de aire caliente. Los otros paneles se sumergieron en una solución ácida que contiene 10 ppm de cobre durante dos minutos a 49 °C (120 °F). La solución de ácido se preparó diluyendo 198,1 gramos de ácido fosfórico al 85 %, 8,5 gramos de ácido nítrico al 70 %, 16,5 gramos de Triton™ X-100 (disponibles en The Dow Chemical Company) y 11,1 gramos de Triton CF-10 (disponibles en The Dow Chemical Company) a cinco galones de volumen con agua desionizada y, a continuación, neutralizando a pH 3,0 con tampón Chemfil (disponible en PPG Industries) y, después, añadiendo la cantidad deseada de cobre como el cloruro de cobre (II) dihidrato. Después del tratamiento en la solución de ácido, los paneles se aclararon a fondo con agua desionizada y, después, se sumergieron en una solución de pretratamiento de circonio, durante veinte minutos a 49 °C (120 °F) como anteriormente, excepto que la solución de pretratamiento de circonio no contenía cobre. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento de circonio, los paneles se aclararon a fondo con agua desionizada y, después, se secaron con un soplado de aire caliente. Los paneles de cada variación se sometieron todos los paneles a electrorrecubrimiento con ED 6100H, un electrorrecubrimiento catódico disponible en PPG Industries. El baño de recubrimiento ED 6100H se preparó y se recubrió, y los paneles recubiertos se curaron, de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

Después del recubrimiento, algunos paneles se sometieron a análisis de acuerdo con GM 9540-P ("Ciclo B"), un ensayo de corrosión cíclica, durante 60 ciclos. Los otros paneles se sometieron a la prueba de resistencia al agua salina de Honda durante 35 ciclos. + Después de los ensayos, los paneles se sometieron a chorro de medios para eliminar la pintura suelta y los productos de corrosión y la pérdida de la pintura desde la ranura (fluencia) y se calculó el promedio en milímetros para cada panel. Los resultados aparecen en la Tabla V, a continuación:

Tabla V

N.º de Ejemplo	Cobre en baño ácido	Cobre en baño de circonio	Fluencia promedio	
			Ciclo B	Sal Honda
5a	Sin tratamiento con ácido	10 ppm	23 mm	18 mm
5b	10 ppm	0 ppm	9 mm	12 mm

Los expertos en la técnica apreciarán que podrían hacerse cambios a las realizaciones descritas anteriormente sin apartarse del amplio concepto inventivo de las mismas. Por tanto, se entiende que esta invención no está limitada a las realizaciones particulares descritas, sino que se pretende cubrir las modificaciones que están dentro del alcance de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar un sustrato metálico, que comprende:
- 5 (a) depositar un metal con un potencial de oxidación mayor que el sustrato sobre por lo menos una porción del sustrato, y luego
(b) poner en contacto el sustrato con una composición de pretratamiento que comprende un compuesto metálico del grupo IIIB y/o del grupo IVB y está sustancialmente libre de fosfato y cromato de cinc.
- 10 2. El método de la reivindicación 1, en el que el metal con un potencial de oxidación mayor que el sustrato se deposita poniendo en contacto el sustrato con una solución de chapado de una sal metálica soluble.
3. El método de la reivindicación 2, en el que el metal con un potencial de oxidación mayor que el sustrato está incluido en la solución de chapado en una cantidad de al menos 50 ppm del total del metales, medidos como metal elemental, y la solución de chapado comprende además opcionalmente un ácido mineral.
- 15 4. El método de la reivindicación 2, en el que el contacto comprende la inmersión del sustrato en la solución de chapado.
- 20 5. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el compuesto metálico del grupo IIIB y/o del grupo IVB es un compuesto de circonio, titanio, hafnio, itrio, cerio, o una mezcla de los mismos.
6. El método de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el metal con un potencial de oxidación mayor que el sustrato se selecciona del grupo que consiste en níquel, cobre, plata, oro y mezclas de los mismos.
- 25 7. El método de las reivindicaciones 1 o 2, que además comprende:
- (c) poner en contacto el sustrato con una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película.
- 30 8. El método de la reivindicación 7, en el que etapa de contacto (c) comprende una etapa de electrorrecubrimiento en la que una composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico por electrodeposición.
9. El método de la reivindicación 8, en el que la composición electrodepositable comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso, en donde la fase resinosa comprende:
- 35 (a) una resina iónica electrodepositable que contiene un grupo de hidrógeno activo; y
(b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos de hidrógeno activo de (a).
- 40 10. Un sustrato metálico tratado de acuerdo con el método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.