(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 613 719**

(51) Int. Cl.:

C25D 13/04 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01)
C23C 28/02 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.10.2012 PCT/US2012/059306**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.06.2013 WO2013089903**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2012 E 12773482 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.12.2016 EP 2791396**

(54) Título: **Aclarado posterior a base de resina para un mayor poder de penetración de composiciones de revestimiento electrodepositables sobre sustratos metálicos pretratados**

(30) Prioridad:

13.12.2011 US 201113323926

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SILVERNAIL, NATHAN J.;
PERRINE, STEVEN D.;
PAWLIK, MICHAEL J. y
KARABIN, RICHARD F.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 613 719 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

Aclarado posterior a base de resina para un mayor poder de penetración de composiciones de revestimiento electrodepositables sobre sustratos metálicos pretratados

Afirmación respecto a la investigación con patrocinio federal

La presente invención se llevó a cabo con el apoyo del Gobierno con el Contrato N.º W15QKN-07C-0048 concedido por ARDEC. El Gobierno de los Estados Unidos tiene ciertos derechos en la presente invención.

Campo de la invención

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

Información de antecedentes

El uso de revestimientos protectores sobre sustratos metálicos para una mejor resistencia frente a la corrosión y adhesión de pinturas resulta común. Las técnicas convencionales para el revestimiento de dichos sustratos incluyen técnicas que implican el pretratamiento del sustrato metálico con un revestimiento de conversión de fosfato y aclarados que contienen cromo. El uso de composiciones que contienen cromo y/o fosfato, no obstante, genera problemas ambientales y de salud. Como resultado de ello, se han desarrollado composiciones de pretratamiento libres de fosfato y/o libres de cromo. Dichas composiciones generalmente se basan en mezclas químicas que, en cierto modo, reaccionan con la superficie del sustrato y se unen a la misma para formar una capa protectora. Por ejemplo, las composiciones de pretratamiento basadas en un compuesto metálico del grupo IIIB o IVB se han vuelto recientemente más prevalentes.

Tras el pretratamiento de los sustratos con composiciones de pretratamiento, resulta también común poner en contacto posteriormente los sustratos pretratados con una composición de revestimiento electrodepositable. Se usan comercialmente electrodeposiciones tanto catiónicas como aniónicas, siendo las catiónicas más prevalentes en aplicaciones que precisan un nivel elevado de protección frente a la corrosión. Como es el caso de las composiciones de revestimiento electrodepositables, resulta altamente deseable aumentar sus respectivos poderes de penetración para permitir que las composiciones de revestimiento electrodepositables se depositen en áreas rebajadas de los sustratos pretratados sin afectar negativamente a las características de rendimiento de los sustratos revestidos.

Sumario de la invención

En determinados aspectos, la presente invención se dirige a un método para tratar un sustrato metálico que comprende: (a) poner en contacto el sustrato con una solución de pretratamiento que comprende un metal del grupo IIIB y/o IVB y un metal electropositivo; (b) poner en contacto el sustrato con una composición de aclarado posterior a base de resina aniónica; y (c) depositar electroforéticamente una composición de revestimiento electrodepositables catiónica sobre el sustrato.

En otros aspectos, la presente invención va destinada a métodos para tratar un sustrato metálico que comprenden (a) poner en contacto el sustrato con una solución de pretratamiento que comprende un metal del grupo IIIB y/o IVB y un metal electropositivo; (b) poner en contacto el sustrato con una composición de aclarado posterior a base de resina catiónica; y (c) depositar electroforéticamente una composición de revestimiento electrodepositable aniónica sobre el sustrato.

Descripción detallada de la invención

Para los fines de la presente descripción detallada, se comprende que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapa, excepto donde se exprese específicamente lo contrario. Además, aparte de en cualesquiera ejemplos de operación, o donde 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 que están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos presentados en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener por medio de la presente invención. Al final, y no como intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos presentados y mediante la aplicación de técnicas comunes de redondeo.

Independientemente de que los intervalos numéricos y los parámetros que explican el alcance amplio de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos explicados en los ejemplos específicos se presentan de la manera más precisa posible. Cualquier valor numérico, no obstante, contiene de forma inherente determinados

errores que necesariamente son el resultado de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

De igual forma, deberían comprenderse que se pretende que cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria incluya todos los sub-intervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" se pretende que incluya todos los sub-intervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tenga un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural engloba el singular, al menos que se afirme específicamente lo contrario. Además, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se afirme específicamente lo contrario, incluso aunque "y/o" se pueda usar explícitamente en determinados casos.

Como se ha mencionado previamente, determinadas realizaciones de la presente invención van destinadas a métodos para el tratamiento de un sustrato metálico. Los sustratos metálicos apropiados para su uso en la presente invención son los que se usan con frecuencia en el montaje de carrocerías de automóvil, partes de automóvil y otros artículos, tales como pequeñas partes metálicas, incluyendo elementos de fijación, es decir, tuercas, tornillos, roscas, pernos, clavos, pinzas, botones y similares. Los ejemplos específicos de sustratos metálicos apropiados incluyen, pero sin limitarse a, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero revestido con metal de cinc, compuestos de cinc o aleaciones de cinc, tales como acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galva-recocido y acero metalizado con aleación de cinc. De igual forma, se pueden usar aleaciones de aluminio, acero metalizado con aluminio y sustratos de acero metalizados con aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos apropiados incluyen cobre y magnesio, así como aleaciones de estos materiales. Además, el sustrato de metal desnudo que se reviste por medio de los métodos de la presente invención puede ser un borde cortado de un sustrato que, de lo contrario, se trata y/o reviste sobre el resto de su superficie. El sustrato metálico revestido de acuerdo con los métodos de la presente invención puede estar en forma de, por ejemplo, una plancha metálica o una parte fabricada.

El sustrato a tratar de acuerdo con los métodos de la presente invención se puede limpiar primero para retirar la grasa, suciedad u otra materia extraña. Con frecuencia, esto se hace empleando limpiadores alcalinos fuertes o suaves, tales como los comercialmente disponibles y convencionalmente usados en los procesos de pretratamiento de metales. Los ejemplos de limpiadores alcalinos apropiados para el uso en la presente invención incluyen Chemkleen 163, Chemkleen 177 y Chemkleen 490MX, cada uno de los cuales se encuentran comercialmente disponibles en PPG Industries, Inc. Dichos limpiadores, con frecuencia, van seguidos y/o precedidos por aclarado con agua.

Como se ha indicado previamente, determinadas realizaciones de la presente invención van destinadas a métodos de tratamiento de un sustrato metálico que comprenden poner en contacto el sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende un metal del grupo IIIB y/o IVB. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que tras el contacto con el sustrato reacciona con y altera químicamente la superficie del sustrato y se une a la misma para formar una capa protectora.

Con frecuencia, la composición de pretratamiento comprende un vehículo, con frecuencia un medio acuoso, de forma que la composición está en forma de solución o dispersión de un compuesto metálico del grupo IIIB o IVB en el vehículo. En estas realizaciones, la solución o dispersión se puede poner en contacto con el sustrato por medio de cualquiera de diversas técnicas conocidas, tales como sumergido o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, cepillado o revestimiento por rodillos. En determinadas realizaciones, la solución o dispersión cuando se aplica al sustrato metálico está a una temperatura que varía de 60 a 150 ºF (de 16 a 65 ºC). El tiempo de contacto con frecuencia es de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "metal del grupo IIIB y/o IVB" se refiere a un elemento que es del grupo IIIB o grupo IVB de la Tabla Periódica de los Elementos CAS como se muestra, por ejemplo, en el Handbook of Chemistry and Physics, 63ª edición (1983). Cuando resulta aplicable, se pueden usar los propios metales. En determinadas realizaciones, se usa un compuesto metálico del grupo IIIB y/o IVB. Tal y como se usa en la presente memoria, 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 y/o grupo IVB de la Tabla Periódica de los Elementos CAS.

En determinadas realizaciones, el compuesto metálico del grupo IIIB y/o IVB usado en la composición de pretratamiento es un compuesto de circonio, titanio, hafnio, itrio, cerio o una de sus mezclas. Los compuestos apropiados de circonio incluyen, pero sin limitarse a, ácido hexafluorocircónico, sus sales de metal alcalino y de amonio, carbonato de amonio y circonio, nitrato de circonilo, carboxilatos de circonio e hidroxi carboxilatos de circonio, tales como ácido hidrofluorocircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de circonio y amonio, lactato de circonio y amonio, citrato de circonio y amonio y sus mezclas. Los compuestos apropiados de titanio incluyen, pero sin limitarse a, ácido fluorotitánico y sus sales. Un compuesto de hafnio apropiado incluye, pero sin limitarse a, nitrato de hafnio. Un compuesto de itrio apropiado incluye, pero sin limitarse a, nitrato de itrio. Un compuesto de cerio apropiado incluye, pero sin limitarse a, nitrato cerioso.

En determinadas realizaciones, el compuesto de metal del grupo IIIB y/o 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 determinadas realizaciones, el compuesto de metal del grupo IIIB y/o IVB está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de no más de 5000 ppm de metal, tal como no más de 300 ppm de metal o, en algunos casos, no más de 250 ppm de metal. La cantidad de metal del grupo IIIB y/o IVB en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores citados incluidos los valores citados.

En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende un metal electropositivo. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "metal electropositivo" se refiere a metales que con más electropositivos que el sustrato metálico. Esto significa que, para los fines de la presente invención, la expresión "metal electropositivo" engloba metales que se oxidan menos fácilmente que el metal del sustrato metálico. Como se apreciará por parte de los expertos en la técnica, la tendencia del metal a oxidarse se denomina potencial de oxidación, se expresa en voltios, y se mide con respecto al electrodo de hidrógeno convencional, al que se asigna arbitrariamente un potencial de oxidación de cero. El potencial de oxidación para diversos elementos se explica en la tabla siguiente. Un elemento se oxida menos fácilmente que otro elemento si tiene un valor de tensión, E*, en la siguiente tabla, que sea mayor que el elemento con el cual se compara.

Elemento	Semirreacción celular	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

De este modo, como resulta evidente, cuando el sustrato metálico comprende un de los materiales listados anteriormente, tales como acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero revestido con metal de cinc, compuestos de cinc, o aleaciones de cinc, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galva-recocido, acero metalizado con aleación de cinc, aleaciones de aluminio, acero metalizado con aluminio, acero metalizado con aleación de aluminio, magnesio y aleaciones de magnesio, metales electropositivos apropiados para la deposición sobre ellos de acuerdo con la presente invención incluyen, por ejemplo, níquel, cobre, plata y oro, y sus mezclas.

En determinadas realizaciones, la fuente de metal electropositivo en la composición de pretratamiento es una sal metálica soluble en agua. En determinadas realizaciones de la presente invención, la sal metálica soluble en agua es un compuesto de cobre soluble en agua. Los ejemplos específicos de compuestos de cobre solubles en agua, que son apropiados para su uso en la presente invención incluyen, pero sin limitarse a, cianuro de cobre, cianuro de potasio y cobre, sulfato de cobre, nitrato de cobre, pirofosfato de cobre, tiocianato de cobre, etilendiaminotetracetato de cobre y disodio tetrahidratado, 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, tartarato 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 y sodio, fluorosilicato de cobre, fluoroborato de cobre y yodato de cobre, así como también sales de cobre de ácidos carboxílicos en las series homólogas de ácido fórmico a ácido decanoico, sales de cobre de poli(ácidos básicos) en la series de ácido oxálico a ácido subérico, y sales de cobre de ácidos hidroxicarboxílicos, incluyendo ácidos glicólico, láctico, tartárico, málico y cítrico.

Cuando se precipitan los iones de cobre proporcionados a partir del compuesto de cobre soluble en agua en forma de impureza en forma de sulfato de cobre, óxido de cobre, etc., puede resultar preferido añadir un agente de

complejación que evite la precipitación de los iones de cobre, estabilizándolos de este modo como complejo de cobre en la solución.

En determinadas realizaciones, el compuesto de cobre se añade en forma de sal de complejo de cobre tal como K3Cu(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 puede estar presente de forma estable en la composición por medio de combinación de un agente de complejación con un compuesto que es difícilmente soluble por sí mismo. Sus ejemplos incluyen un complejo de cianuro de cobre formado por medio de una combinación de CuCN y KCN o una combinación de CuSCN y KSCN o KCN, y un complejo de Cu-EDTA formado por medio de 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 los iones de cobre; sus ejemplos incluyen compuestos inorgánicos, tales como compuestos de cianuro y compuestos de tiocianato y poli(ácidos carboxílico) y sus ejemplos específicos incluyen ácido etilendiaminotetracético, sales de ácido etilendiaminotetracético, tales como dihidrógeno etilendiaminotetracetato de disodio dihidratado, ácidos aminocarboxílicos, tales como ácido nitriloacético y ácido iminoacético, ácidos oxicarboxílico, tales como ácido cítrico y ácido tartárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico y glicina.

En determinadas 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, 10 ppm del metal total (medido como metal elemental). En determinadas realizaciones, el metal electropositivo se incluye en dichas 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 del metal total (medido como metal elemental). La cantidad de metal electropositivo en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores citados incluidos los valores citados.

En algunas realizaciones, la composición de pretratamiento puede ser una composición de revestimiento que contiene un silano o un fosfato no cristalino, tal como fosfato de hierro. Las composiciones de pretratamiento que contienen silano incluyen, pero sin limitarse a, determinados productos comercialmente disponibles, tales como Silquest-A-1100 Silane, que se describe en los Ejemplos de la presente memoria y que se encuentra comercialmente disponible en Momentive Performance Materials. La composición de pretratamiento que contiene fosfato no cristalino apropiada incluye una composición de pretratamiento que comprende, fosfato de hierro, fosfato de manganeso, fosfato de calcio, fosfato de magnesio, fosfato de cobalto o un organofosfato y/o organofosfonato, tal como se divulga en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.294.265 en la columna 1, renglón 53 a columna 3, renglón 12 y 5.306.526 en la columna 1, renglón 46 a columna 3, renglón 8. Las composiciones apropiadas de pretratamiento que contiene fosfato no cristalino se encuentran comercialmente disponibles, tales como Chemfos® 158 y Chemfos® 51, que son composiciones de pretratamiento de fosfato de hierro comercialmente disponibles en PPG Industries, Inc.

En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende un aglutinante resinoso. Las resinas apropiadas incluyen productos de reacción de una o más alcanolaminas y un material con funcionalidad epoxi que contiene al menos dos grupos epoxi, tal como los divulgados en la patente de Estados Unidos N.º 5.563.823. En algunos casos, dichas resinas contienen un beta hidroxi éster, imida o funcionalidad de sulfuro, incorporada usando ácido dimetilpropiónico, ftalimida o mercaptoglicerina como reaccionante adicional en la preparación de la resina. Alternativamente, el producto de reacción es de éter diglicidílico de Bisfenol A (comercialmente disponible en Shell Chemical Company como EPON 880), ácido dimetilol propiónico y dietanolamina en una proporción molar de 0,6 a 5,0:0,05 a 5,5:1. Otros aglutinantes resinosos apropiados incluyen poli(ácidos acrílicos) dispersables en agua y solubles en agua como se divulga en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.912.548 y 5.328.525; resinas de fenol y formaldehído como se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 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 alílico como se describe en la solicitud de patente de Canadá 2.087.352; y resinas solubles y dispersables en agua que incluyen resinas epoxi, aminoplastos, resinas de fenol-formaldehído, taninos y polivinil fenoles como se comenta en la patente de Estados Unidos Nº. 5.449.415.

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

En otras realizaciones, no obstante, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre de cualquier aglutinante resinoso. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento, significa que cualquier aglutinante resinoso está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad menor de un 0,005 por ciento en peso. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "completamente libre" significa que no hay nada de aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento.

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

Otros materiales opcionales incluyen tensioactivos que funcionan como desespumantes o agentes de humectación de sustrato, tales como los materiales y cantidades descritas anteriormente con respecto a la solución de metalizado.

En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende un acelerador de reacción, tal como iones nitrito, compuestos que contienen un grupo nitro, sulfato de hidroxilamina, iones persulfato, iones sulfato, iones hiposulfito, peróxidos, iones de hierro (III), compuestos de hierro y ácido cítrico, iones de bromato, iones de perclorinato, iones de clorato, iones de clorito así como también ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido malónico, ácido succínico y sus sales. Los ejemplos específicos de materiales apropiados y sus cantidades se describen en la Solicitud de Patente de Estados Unidos N.º Publicación 2004/0163736 A1 en [0032] a [0041].

En determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende una carga, tal como una carga silícea. Los ejemplos no limitantes de las cargas apropiadas incluyen sílice, mica, montmorillonita, caolinita, asbestos, talco, tierra diatomea, vermiculita, zeolitas naturales y sintéticas, cemento, silicato de calcio, silicato de aluminio, silicato de aluminio y sodio, polisilicato de aluminio, geles de sílice y alúmina y partículas de vidrio. Además de las cargas silíceas, también se pueden emplear otras cargas en forma de partículas sustancialmente insolubles en agua. Los ejemplos de dichas cargas opcionales incluyen negro de carbono, carbón vegetal, grafito, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de cinc, óxido de antimonio, circonia, magnesia, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de cinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio.

Como se indica, en determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente, o en algunos casos, completamente libre de cromato y/o fosfato de metales pesados. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente libre" cuando se usa en referencia a la ausencia de cromato y/o fosfato de metales pesados, tal como fosfato de cinc, en la composición de pretratamiento significa que estas sustancias no están presentes en la composición en una cantidad tal que pueden suponer un peligro para el medio ambiente. Es decir, no se usan sustancialmente y se elimina la formación de de lodos, tales como fosfato de cinc, formados en el caso de usar el agente de tratamiento basado en fosfato de cinc.

Además, en determinadas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre, o en algunos casos, completamente libre de cualesquiera materiales orgánicos. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de materiales orgánicos en la composición, significa que cualesquiera materiales orgánicos están presentes en la composición, si están en modo alguno, como impureza accidental. En otras palabras, la presencia de cualquier material orgánico no afecta a las propiedades de la composición. Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "completamente libre" significa que no existe material orgánico alguno en la composición.

En determinadas realizaciones, el cubrimiento de película de residuo de la composición de revestimiento de pretratamiento generalmente varía de 1 a 10000 miligramos por metro cuadrado (mg/m^2), tal como de 10 a 400 mg/m^2. El espesor del revestimiento de pretratamiento puede variar, pero generalmente es fino, con frecuencia tiene un espesor de menos de 1 micrómetro, en algunos casos es de 1 a 500 nanómetros, y, en otros casos, es de 10 a 300 nanómetros.

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

A continuación, tras la etapa de pretratamiento, el sustrato se pone en contacto con una solución de aclarado posterior a base de resina. Sorprendentemente se ha descubierto que el uso de un aclarado posterior, junto con el uso de un metal electropositivo tal como cobre en la solución de pretratamiento, aumenta el poder de penetración de los revestimientos de electrodeposición aplicados posteriormente, en comparación con la aplicación de revestimientos de electrodeposición aplicados al sustrato en ausencia de un aclarado posterior.

Tal y como se define en la presente memoria, la capacidad de la composición de revestimiento electrodepositable para revestir los rebajes interiores de un sustrato, a una temperatura y tensión dadas, se denomina "poder de penetración". Un "poder de penetración" elevado significa que la composición de revestimiento electrodepositable "penetra" más en los rebajes de un sustrato con rebajes. Por tanto, el poder de penetración más elevado es sinónimo de un mayor cubrimiento superficial en áreas de un sustrato de difícil acceso.

Además, el uso de un aclarado posterior, como se describe en los párrafos anteriores junto con el uso de un metal electropositivo tal como cobre en la solución de pretratamiento, no afecta negativamente a la resistencia frente a la

corrosión de los paneles formados.

En el contexto de la presente invención, el poder de penetración se evaluó colocando dos paneles aclarados posteriormente y pretratados de 4" x 12" (10,2 x 30,5 cm) en un lado de una cuña de 4 mm y fijándolos juntos. Los paneles sobre suplementados con cuña se sumergieron 27 cm en el interior de un baño de electrorrevestimiento (ya sea un baño de composición de revestimiento electrodepositable catiónica o aniónica) y se revistieron hasta un espesor predeterminado. Se registraron las lecturas de poder de penetración como porcentaje midiendo la distancia (en cm) desde la parte inferior del lado posterior de los paneles hasta el punto en el que no se depositó revestimiento y dividiendo ese número entre 27 cm.

En determinadas realizaciones que utilizan un aclarado posterior basado en resina, el poder de penetración para la composición de revestimiento electrodepositable aplicada por inmersión aumentó al menos un 6 % en comparación con el poder de penetración de la misma composición de revestimiento electrodepositable aplicada al sustrato en las mismas condiciones de revestimiento en ausencia de etapa de aclarado posterior.

El tipo de aclarado posterior basado en resina utilizado depende del tipo de composición de revestimiento electrodepositable que se aplica posteriormente al sustrato tratado. Para sustratos pretratados que se pretenden revestir con un revestimiento de electrodeposición aplicado catiónicamente, la composición de aclarado posterior a base de resina es de naturaleza aniónica (es decir, una "composición de aclarado posterior a base de resina aniónica"). Por el contrario, para sustratos pretratados que se pretenden revestir con un revestimiento de electrodeposición aplicado aniónicamente, la composición de aclarado posterior a base de resina es de naturaleza catiónica (es decir, una "composición de aclarado posterior a base de resina catiónica").

En determinadas realizaciones, la solución de aclarado posterior a base de resina se forma disolviendo una resina aniónica o catiónica respectiva en agua. En determinadas realizaciones, los sólidos de resina de la solución de aclarado posterior a base de resina son de un ,1 a un 10 %.

En determinadas realizaciones, el pH de la solución de aclarado posterior a base de resina aniónica es de 1 a 10, tal como de 1 a 7.

En determinadas realizaciones, el pH de la solución de aclarado posterior a base de resina aniónica es de 6 a 14.

En determinadas realizaciones, la composición de aclarado posterior a base de resina aniónica o catiónica se aplica al panel pretratado por medio de inmersión del panel pretratado en la composición durante un período de tiempo predeterminado, tal como, por ejemplo, 1 minuto, retirando el panel, aclarando con agua desionizada, y secando el panel antes de la aplicación de una composición de revestimiento electrodepositable aniónica.

En determinadas realizaciones, la composición de aclarado posterior a base de resina catiónica se aplica al panel pretratado por medio de aplicación in situ en seco. En estas realizaciones, la composición se pulveriza sobre el panel y se seca sin una etapa de aclarado antes de la aplicación de una composición de revestimiento electrodepositable catiónica.

En otra realización a modo de ejemplo, la composición de aclarado posterior a base de resina aniónica comprende una composición de resina epoxi fosfatizada. Las resinas epoxi fosfatizadas basadas en agua a modo de ejemplo que se pueden utilizar incluyen Nupal® 435 F y Nupal 510® R, ambas comercialmente disponibles en PPG Industries, Inc.

En determinadas realizaciones, la composición epoxi fosfatizada de base acuosa tiene un pH ajustado entre 3 y 7. En determinadas realizaciones, el contenido de resina de la composición epoxi fosfatizada a base de agua es de aproximadamente un 0,1 a un 10 % en sólidos de resina.

En una realización a modo de ejemplo, la composición de aclarado posterior a base de resina catiónica comprende un material con funcionalidad epoxi que se hace reaccionar bien con una alcanolamina, o bien una mezcla de alcanolaminas. En determinadas realizaciones, se usan alcanolaminas primarias o secundarias o sus mezclas. También son apropiadas alcanolaminas terciarias o sus mezclas, pero las condiciones de reacción difieren cuando se usan estos materiales. Por consiguiente, las alcanolaminas terciarias no se mezclan normalmente con las alcanolaminas primarias o secundarias.

En determinadas realizaciones, las alcanolaminas tienen grupos alcanol que contiene menos de aproximadamente 20 átomos de carbono, tal como menos de aproximadamente 10 átomos de carbono. Los ejemplos de alcanolaminas apropiadas incluyen metil etanolamina, etiletanolamina, dietanolamina, metilisopropanolamina, etilisopropanolamina, diisopropanolamina, monoetanolamina y diisopropanolamina y similares.

En determinadas realizaciones, las alcanolaminas terciarias que se pueden usar contienen dos grupos metilo. Un ejemplo de material apropiado es dimetiletanolamina.

En determinadas realizaciones, el material con funcionalidad epoxi y las alcanolaminas se hacen reaccionar en una proporción equivalente de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:4, tal como de aproximadamente 2:1 a aproximadamente 1:2.

El material con funcionalidad epoxi y las alcanolaminas se hacen co-reaccionar por medio de cualesquiera métodos bien conocidos para los expertos en la técnica de la síntesis polimérica, incluyendo técnicas polimerización en solución, emulsión, suspensión o dispersión. En los casos más simples, el alcanolamina se añade al material con funcionalidad de epoxi a una tasa controlada, y se calientan simplemente juntos, normalmente con algún diluyente, a una temperatura controlada. En determinadas realizaciones, la reacción se lleva a cabo bajo atmósfera de nitrógeno u otro procedimiento conocido por los expertos en la técnica para reducir la presencia de oxígeno durante la reacción.

El diluyente sirve para reducir la viscosidad de la mezcla de reacción. Los diluyentes a modo de ejemplo son disolventes orgánicos dispersables en agua. Los ejemplos incluyen alcoholes con hasta aproximadamente ocho átomos de carbono, tales como metanol o isopropanol, y similares; o éteres de glicol tales como éteres monoalquílicos de etilen glicol, dietilen glicol, o propilen glicol, y similares. El agua también es un diluyente apropiado.

Otros diluyentes apropiados incluyen materiales oligoméricos o poliméricos no reactivos con una viscosidad que varía de aproximadamente 20 centipoise hasta aproximadamente 1.000 centipoise, medida con un viscosímetro de Brookfield a aproximadamente 72 ºF (22,2 ºC); y una temperatura de transición vítrea menor de aproximadamente 35 ºC, medida por medio de cualesquiera métodos analíticos térmicos comunes bien conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos incluyen plastificantes tales como fosfato de tributilo, maleato de dibutilo, ftalato de bencilo y butilo y similares, conocidos por los expertos en la técnica; y compuestos de silano tales como vinil trimetoxi silano, gamma-metacriloxipropil trimetoxi silano, y similares, conocidos por los expertos en la técnica. Las mezclas de estos diluyentes alternativos, agua o disolventes orgánicos también son apropiadas.

Si se usa una alcanolamina terciaria, se forma un compuesto de amonio cuaternario. En este caso, es la práctica normal añadir todas las materias primas al recipiente de reacción de una vez y calentarlas juntas, normalmente con algún diluyente, a una temperatura controlada. Normalmente, está presente algún ácido, que sirve para garantizar que se forma una sal de amonio cuaternario en lugar de un óxido de amonio cuaternario. Los ejemplos de ácidos apropiados son ácidos carboxílicos tales como ácido láctico, ácido cítrico, ácido adípico y similares. Se prefiere ácido acético. Las sales de amonio cuaternario se prefieren porque son más fáciles de dispersar en agua, y porque producen una dispersión acuosa con un pH dentro del intervalo deseado o en las proximidades. Si, en lugar de ello, se prepara un óxido de amonio cuaternario, se puede convertir posteriormente en una sal de amonio cuaternario con la adición de un ácido.

El peso molecular del material con funcionalidad de epoxi que se hace reaccionar con una alcanolamina únicamente está limitado por su capacidad de dispersión en otros materiales que comprenden la composición de aclarado posterior que no contiene cromo. Se determina la capacidad de dispersión, en parte, por medio de la naturaleza del material con funcionalidad epoxi, la naturaleza de la alcanolamina, y la proporción equivalente en la que se hacen reaccionar los dos. Normalmente, el material con funcionalidad epoxi se hace reaccionar con una alcanolamina tiene un peso molecular medio expresado en número de hasta aproximadamente 1.500, medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel usando poliestireno como patrón.

Opcionalmente, el material con funcionalidad de epoxi que se hace reaccionar con una alcanolamina se puede neutralizar para favorecer una buena dispersión en un medio acuoso. Normalmente, esto se logra por medio de adición de algún ácido. Los ejemplos de ácidos de neutralización apropiados incluyen ácido láctico, ácido fosfórico, ácido acético y similares conocidos por los expertos en la técnica.

El material con funcionalidad de epoxi que se hace reaccionar con una alcanolamina está presente en la composición de aclarado posterior catiónica en una cantidad de hasta aproximadamente 100 ppm, tal como de aproximadamente 400 ppm a aproximadamente 1400 ppm, la concentración basada en el peso de sólidos del material con funcionalidad de epoxi que se hace reaccionar con una alcanolamina sobre el peso total de la composición de aclarado posterior catiónica.

En un documento relacionado, el aclarado posterior basado en resina catiónica comprende un aducto de amina de Epon® 828 que se puede formar como el producto de reacción de dietanolamina y Epon® 828, y en determinadas realizaciones puede prepararse de acuerdo con el método divulgado en el Ejemplo 1 de la patente de Estados Unidos N.º 5.653.823 (sin la preparación posterior con ácido fluorocircónico al 5 %).

En una realización a modo de ejemplo, la composición de aclarado posterior a base de resina catiónica comprende un compuesto de trisaminoepoxi.

En determinadas realizaciones de los métodos de la presente invención, una vez que el sustrato se ha puesto en contacto con la composición de pretratamiento y el aclarado posterior basado en resina, posteriormente se pone en

contacto con una composición de revestimiento electrodepositable. Las composiciones de revestimiento electrodepositables son bien catiónicas, cuando el aclarado posterior es un aclarado posterior basado en resina aniónica, o aniónicas, cuando el aclarado posterior es un aclarado posterior basado en resina catiónica. En cualquier caso, la composición de revestimiento electrodepositable comprende una resina formadora de película.

Tal y como se usa en la presente memoria, la expresión "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua auto-portante sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras la retirada de cualesquiera diluyentes o vehículos presentes en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o temperatura elevada. Las resinas convencionales formadoras de película que se pueden usar incluyen, sin limitación, las normalmente usadas en composiciones de revestimiento OEM para automoción, composiciones de revestimiento de terminación para automoción, composiciones de revestimientos industriales, composiciones de revestimiento arquitectónicas, composiciones de revestimiento para bobinas y composiciones de revestimiento aeroespaciales, entre otras.

En determinadas realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de película termoestable. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "termoestable" se refiere a resinas que se "depositan" de forma irreversible tras el curado o reticulación, en la que las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen juntas por medio de enlaces covalentes. Esta propiedad normalmente está asociada a la reacción de reticulación de los constituyentes de la composición con frecuencia inducida, por ejemplo, por medio de calor o radiación. Las reacciones de curado o reticulación también se pueden llevar a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, la resina termoestable no se funde tras la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina termoplástica formadora de película. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "termoplástico" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no se unen por medio de enlaces covalentes y, de este modo, pueden experimentar un flujo de líquido tras calentamiento y son solubles en disolventes.

Como se ha indicado previamente, en determinadas realizaciones, el sustrato se pone en contacto con una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película por medio de una etapa de electrorrevestimiento en la que la composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico por medio de electrodeposición. En el proceso de electrodeposición, el sustrato metálico a tratar, que sirve como electrodo, y un contra-electrodo eléctricamente conductor se colocan en contacto con una composición iónica electrodepositable. tras el paso de una corriente eléctrica entre el electrodo y el contra electrodo al tiempo que están en contacto con la composición electrodepositable, se deposita una película adherente de la composición electrodepositable de forma sustancialmente continua sobre el sustrato metálico.

Normalmente, la electrodeposición se lleva a cabo a una tensión constante dentro del intervalo de 1 voltio a varios miles de voltios, normalmente de 50 a 500 voltios. La densidad de corriente normalmente está entre 1,0 amperio 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, lo que indica la formación de una película continua auto-aislante.

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

En determinadas realizaciones, las composiciones electrodepositables utilizadas en determinadas realizaciones de la presente invención contienen, como polímero formador de película principal, una resina electrodepositable iónica, con frecuencia catiónica, que contiene un hidrógeno activo. Se conoce una amplia variedad de resinas formadoras de película electrodepositables y se pueden usar en la presente invención con tal de que los polímeros sean "dispersables en agua", es decir, se pueden adaptar para provocar la solubilización, dispersión o emulsión en agua. El polímero dispersable en agua es de naturaleza iónica, es decir, el polímero contiene grupos funcionales amino para conferir una carga negativa o, como se prefiere con frecuencia, grupos funcionales catiónicos para conferir una carga positiva.

Los ejemplos de resinas formadoras de película apropiadas para su uso en las composiciones electrodepositables aniónicas son polímeros que contienen ácido carboxílicos que se solubilizan en base, tales como el producto de reacción o aducto de un aceite de secado o éster de ácido graso de semi-secado con un ácido carboxílico o anhídrido; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido insaturado o anhídrido y cualesquiera materiales de modificación insaturados adicionales que se hacen reaccionar de forma adicional con el poliol. También son apropiados interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de ésteres de hidroxi-alquilo de ácidos carboxílicos insaturados, un ácido carboxílico insaturado y al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Otra resina formadora de película electrodepositable apropiada comprende un vehículo de aminoplasto-alquida, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina de amina-aldehído. Otra composición de resina electrodepositable aniónica 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, renglones 1 a 75 y columna 10, renglones 1 a 13. También se pueden usa otros polímeros con funcionalidad de ácido, tal como polímeros acrílicos fosfatizados o con poliepóxidos

fosfatizado, se conocen por parte de los expertos en la técnica.
Como se ha mencionado anteriormente, con frecuencia resulta deseable que la resina (a) electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo sea catiónica y capaz de depositarse sobre un cátodo. Los ejemplos de dichas resinas formadoras de película catiónicas incluyen resinas que contienen un grupo de sal de amina, tal como los productos de reacción de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias solubilizados en ácidos, tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338 y 3.947.339. Con frecuencia, estas resinas que contienen el grupo de sal de amina se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede hacerse reaccionar con la cadena principal de resina, tal como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 3.947.338. También, se pueden usar composiciones de un componente como se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.134.866 y DE-OS N.º 2.707.405 como resina formadora de película. Además de los productos de reacción de epoxi-amina, las resinas formadoras de película también se pueden seleccionar entre resinas catiónicas acrílicas, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.455.806 y 3.928.157.

Además de las resinas que contiene grupo de sal de amina, también se pueden emplear las resinas que contienen un grupo de sal de amonio cuaternario, tales como las formadas a partir de la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria como se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.962.165; 3.975.346 y 4.001.101. Los ejemplos de otras resinas catiónicas son resinas que contienen un grupo de sal de sulfonio ternaria y resinas que contienen un grupo de sal de fosfonio cuaternario, tal como las descritas en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. De igual forma, se pueden usar las resinas formadoras de película que se curan por medio de transesterificación, tales como las descritas en la Solicitud Europea N.º 12463. Además, se pueden usar 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 determinadas realizaciones, las resinas presentes en la composición electrodepositable son resinas con carga positiva que contienen grupos de amina primaria y/o secundaria, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos Nos. 3.663.389; 3.947.339 y 4.116.900. En la patente de Estados Unidos N.º 3.947.339, se hace reaccionar un derivado de policetimina de una poliamina, tal como dietilentriamina o trietilentetramina con un poliepóxido. Cuando se neutraliza el producto de reacción con ácido y se dispersa en agua, se generan los grupos de amina primaria. De igual forma, los productos equivalentes se forman cuando se hace reaccionar el poliepóxido con poliaminas en exceso, tal como dietilentriamina y trietilentetraamina, y la poliamina en exceso se separa a vacío de la mezcla de reacción, tal y como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 3.663.389 y 4.116.900

En determinadas realizaciones, la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo está presente en la composición electrodepositable en una cantidad de 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 con frecuencia 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 tanto de aminoplasto como de poliisocianato orgánicos bloqueados son apropiados para su uso en la presente invención, aunque con frecuencia se prefieren los isocianatos bloqueados para la electrodeposición catódica.

Las resinas de aminoplasto que, con frecuencia son el agente de curado preferido para la electrodeposición aniónica, son los productos de condensación de aminas o amidas con aldehídos. Los ejemplos de amina o amidas apropiadas son melamina, benzoguanamina, urea y compuestos similares. Generalmente, el aldehído empleado es formaldehído, aunque se pueden preparar productos a partir de otros aldehídos, tales como acetaldehído o furfural. Los productos de condensación contienen grupos metilol o grupos alquilol similares dependiendo del aldehído particular empleado. Con frecuencia, estos grupos metilol se eterifican por medio de 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 aminoplasto se encuentran comercialmente disponibles en American Cyanamid Co, con el nombre comercial CYMEL y en Monstanto Chemical Co., con el nombre comercial RESIMENE.

Los agentes de curado de aminoplasto con frecuencia se utilizan junto con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de un 5 por ciento a un 60 por ciento en peso, 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 viene indicado, los poliisocianatos orgánicos bloqueados con frecuencia se usan como el agente de curado en las composiciones de electrodeposición catódica. Los poliisocianatos pueden estar completamente bloqueados tal y como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 3.984.299 en la columna 1, renglón 1 a 68, columna 2 y columna 3, renglones 1 a 15, o parcialmente bloqueados y se hacen reaccionar con la cadena principal polimérica como se describe en la patente de Estados Unidos N.º 3.947.338 en la columna 2, renglones 65 a 68, columna 3 y columna 4, renglones 1 a 30. Por "bloqueado" se entiende que los grupos isocianato han reaccionado con un compuesto de forma que el grupo isocianato bloqueado resultante es estable frente a los hidrógenos activos a temperatura ambiente pero reactivo con los hidrógenos activos en el polímero formador de película a temperaturas

elevadas normalmente entre 90 ºC y 200 ºC.
Los poliisocianatos apropiados incluyen poliisocianatos alifáticos y aromáticos, que incluyen poliisocianatos cicloalifáticos y los ejemplos representativos incluyen difenilmetano-4,4´-diisocianato (MDI), diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno (TDI), incluyendo sus mezclas, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno y hexametileno, didiclohexilmetano-4,4´-diisocianato, diisocianato de isoforona, mezclas de fenilmetano-4,4´-diisocianato y polifenilisocianato de polimetileno. Los poliisocianatos superiores, tales como triisocianatos se pueden usar. Un ejemplo incluye trifenilmetano-4,4´,4"-triisocianato. Los ( )-prepolímeros de isocianato con polioles tales como neopentil glicol y trimetilolpropano y con polioles poliméricos tales como dioles de policaprolactona y trioles (proporción equivalente de NCO/OH mayor de 1) también se pueden usar.

Los agentes de curado de poliisocianato se utilizan normalmente junto con la resina electrodepositable catiónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de un 5 por ciento a un 60 por ciento en peso, 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 determinadas realizaciones, la composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película también comprende itrio. En determinadas realizaciones, itrio está presente en dichas composiciones en una cantidad de 10 a 10.000 ppm, tal como no más de 5.000 ppm, y, en algunos casos, no más de 1.000 ppm, de itrio total (medido como itrio elemental).

Los compuestos de itrio tanto solubles como insolubles pueden servir como fuente de itrio. Los ejemplos de fuentes de itrio apropiados para su uso en las composiciones de revestimiento electrodepositables libres de plomo son sales de itrio inorgánicas y orgánicas solubles tales como acetato de itrio, cloruro de itrio, formiato de itrio, carbonato de itrio, sulfamato de itrio, lactato de itrio y nitrato de itrio. Cuando se tiene que añadir itrio a un baño de electrorrevestimiento en forma de solución acuosa, nitrato de itrio, un compuesto de itrio fácilmente disponible, es una fuente de itrio preferida. Otros compuestos de itrio apropiados para su uso en las 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. Los complejos de organoitrio y el metal de itrio también se pueden usar. Cuando se incorpora itrio en un baño de electrorrevestimiento como componente en la pasta de pigmento, con frecuencia óxido de itrio es la fuente de itrio preferida.

Las composiciones electrodepositables descritas en la presente memoria están en forma de una dispersión acuosa. El término "dispersión" se piensa que es un sistema resinoso opaco, traslúcido o transparente de dos fases, en el que la resina está en la fase dispersada y el agua está en la fase continua. El tamaño medio de partícula de la fase resinosa es generalmente menor de 1,0 y normalmente menor de 0,5 micrómetros, con frecuencia menor de 0,15 micrómetros.

La concentración de la fase resinosa en el medio acuoso es con frecuencia 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 dichas composiciones están en forma de concentrados de resina, generalmente tienen un contenido de sólidos de resina de un 20 a un 60 por ciento en peso, basado en el peso de la dispersión acuosa.

Las composiciones electrodepositables descritas en la presente memoria con frecuencia se proporcionan en forma de dos componentes: (1) una alimentación de resina transparente, que generalmente incluye la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo, es decir, el polímero principal formador de película, el agente de curado, y cualesquiera componentes no pigmentados dispersables en agua adicionales; y (2) una pasta de pigmento, que generalmente incluye uno o más pigmento, una resina molida dispersable en agua que puede ser igual o diferente del polímero formador de película, y, opcionalmente, aditivos tales como coadyuvantes de dispersión y humectación. Los componentes (1) y (2) de baño de electrodeposición se dispersan en un medio acuoso que comprende agua y, normalmente, disolventes de coalescencia.

Como se ha mencionado anteriormente, además de agua, el medio acuoso puede contener un disolvente de coalescencia. Los disolventes de coalescencia útiles son, con frecuencia, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. Los disolventes de coalescencia preferidos son, con frecuencia, alcoholes, polioles y cetonas. Los disolventes de coalescencia específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno y propilen glicol y éteres de monoetil monobutil y monohexilo de etilen glicol. 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 puede incluir un colorante y, si se desea, varios aditivos tales como tensioactivos, agentes humectantes o catalizador en la composición de revestimiento que comprende la resina formador de película. Tal y como se usa en la presente memoria, el término "colorante" significa cualquier sustancia que confiera color y/o otra opacidad y7o otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse a la composición en cualquier forma apropiada, tal como partícula discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un colorante individual o una mezcla de dos o más colorantes.

Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de pinturas y/o los listados en el Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como también las composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que sea insoluble pero humectables en condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar mediante el uso de un vehículo molido, tal como un vehículo molido acrílico, cuyo uso resultará familiar a los expertos en la técnica.

Los pigmentos de ejemplo y/o las composiciones de pigmento incluyen, pero sin limitarse a, pigmento bruto de dioxazina y carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas colorantes), benciimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, decetopirrolo pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbono y sus mezclas. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se usan de forma intercambiable.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, los que son de base acuosa y/o disolvente tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Las tintas de ejemplo incluyen, pero sin limitarse a, pigmentos dispersados en vehículos miscibles en agua o basados en agua tales como AQUA-CHEM 896 comercialmente disponible en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponible en Accurate Dispersions division of Eastman Chemical, Inc.

Como se aprecia anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero sin limitarse a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersados y/o partículas de colorante que producen un color visible deseado y/o opacidad y/o efecto visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula menor de 150 nm, tal como menos de 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir por medio de molienda de pigmentos orgánicos e inorgánicos de reserva con un medio de molienda que tiene un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas y los métodos de preparación de las mismas se identifican en la patente de Estados Unidos N.º 6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por medio de cristalización, precipitación, condensación en fase gas, y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas con revestimiento de resina. Tal y como se usa en la presente memoria, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Las dispersiones de ejemplo de las nanopartículas revestidas con resina y los métodos de preparación de las mismas se identifican en la Solicitud de Patente de Estados Unidos Nº. de Publicación 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la Solicitud Provisional de Estados Unidos Nº. 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 30 de enero de 2006.

Las 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. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En determinadas realizaciones, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del revestimiento cambie cuando se observa el revestimiento con diferentes ángulos. Las composiciones de efectos especiales de ejemplo se identifica en la patente de Estados Unidos N.º 6.894.086. Las 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 proceda de un diferencial de índice de refracción dentro del material y no debido al diferencia de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En determinadas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocrómica, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, se pueden usar en la presente invención. Las composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles se pueden activar mediante la exposición a 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 retira la exposición a la radiación, la composición fotosensible y/o fotocrómica puede volver a su estado de reposo, en el que el color original de la composición vuelve. En determinadas realizaciones, la composición fotosensible y/o fotocrómica puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparece en milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Las composiciones fotosensibles y/o fotocrómicas de ejemplo incluyen colorantes fotocrómicos.

En determinadas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocrómica se puede asociar a y/o unir al menos parcialmente a, tal como mediante enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un

componente polimerizable. Al contrario que ciertos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el interior del 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 determinadas realizaciones de la presente invención, tiene una migración mínima fuera del revestimiento. Las composiciones fotosensibles de ejemplo y/o las composiciones fotocrómicas y los métodos de preparación de las mismas 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 revestimiento en cantidad suficiente para conferir el efecto visual y/o de color deseado. El colorante puede comprender de 1 a 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 las composiciones.

Tras la deposición, con frecuencia se calienta el revestimiento para curar la composición depositada. El calentamiento o la operación de curado con frecuencia se lleva a cabo a una temperatura dentro del 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 determinadas realizaciones, el espesor de la película resultante es de 10 a 50 micrómetros.

Como se aprecia por medio de la descripción anterior, la presente invención va destinada a métodos para revestir un sustrato metálico que comprenden: (a) poner en contacto el sustrato con una composición de pretratamiento que comprende un metal del grupo IIIB y/o un metal del grupo IVB, (b) poner en contacto el sustrato con una composición de aclarado a base de resina que comprende una composición de aclarado posterior de resina aniónica o catiónica, (c) depositar electroforéticamente una composición de revestimiento electrodepositable bien aniónica o bien catiónica sobre el sustrato, en la que se utiliza una composición de revestimiento electrodepositable aniónica junto con la composición de aclarado posterior a base de resina catiónica y en la que la composición de revestimiento electrodepositable catiónica se utiliza junto con la composición de aclarado posterior a base de resina aniónica.

En determinadas realizaciones, las tres etapas (a), (b) y (c) se realizan de forma secuencial sin procesos o etapas de intervención. En determinadas realizaciones, uno o más procesos o etapas de intervención pueden tener lugar entre cualquiera de las etapas (a), (b) y/o (c).

En determinadas realizaciones, la etapa (b) tiene lugar inmediatamente después de la etapa (a), y en determinadas realizaciones la etapa (c) sucede inmediatamente después de la etapa (b) y/o tras la etapa (a). En otras realizaciones, la etapa (c) sucede inmediatamente después de la etapa (b) que ocurre por sí misma inmediatamente después de la etapa (a).

Estos métodos de la presente invención no incluyen depositar un revestimiento que contiene cromato o fosfato de cinc sobre el sustrato.

Como se ha indicado por toda la descripción anterior, los métodos y los sustratos revestidos de la presente invención, en determinadas realizaciones, no incluyen la deposición de un fosfato de metal pesado, tal como fosfato de cinc, o un cromato. Como resultado de ello, los inconvenientes ambientales asociados a dichos materiales se evitan. No obstante, se ha comprobado que los métodos de la presente invención proporcionan sustratos revestidos que son, al menos en algunos casos, resistentes a la corrosión a un nivel comparable, en algunos casos incluso superior a (como se ilustra en los Ejemplos), los métodos en los que se usan dichos materiales. Esto resulta un descubrimiento sorprendente e inesperado de la presente invención y satisface la necesidad desde hace mucho tiempo en la técnica. Además, se ha comprobado que los métodos de la presente invención evitan la decoloración de los revestimientos aplicados posteriormente, tales como revestimientos electrodepositados que no son negros.

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

Ejemplo 1

Se prepararon composiciones de revestimiento como se muestra a continuación:

Limpiador 1: Chemkleen 166 HP/171ALF, limpiador alcalino, comercialmente disponible en PPG Industries, Inc.

Pretratamiento 1: CHEMFOS 700/CHEMSEAL 59, fosfato de Zn tricatiónico aplicado por inmersión y sellante, comercialmente disponible en PPG Industries, Inc.

Pretratamiento 2: ZIRCOBOND®, pretratamiento de circonio aplicado por inmersión, comercialmente disponible en PPG Industries, Inc.

Aclarado posterior 1: se prepara el pretratamiento de circonio de aclarado posterior que contiene resina basado

en polímero epoxi (aniónico) fosfatizado en una solución acuosa por medio de disolución Nupal® 510R al 2 % (p/p) (comercialmente disponible en PPG Industries, Inc.) en 5 gal (18,9 l) de H_2O, con un pH = 3.

Aclarado posterior 2: se prepara un pretratamiento de circonio de aclarado posterior que contiene resina basado en polímero epoxi (aniónico) fosfatizado en una solución acuosa por medio de disolución Nupal® 435F al 2 % (p/p) (comercialmente disponible en PPG Industries, Inc.) en 5 gal (18,9 l) de H_2O, con un pH = 3.

Aclarado posterior 3: pretratamiento de circonio de aclarado posterior que contiene resina basado en aducto de amina de polímero EPON 828 (catiónico) en una solución acuosa preparada por medio de disolución de aducto de de amina de EPON 828 en 5 gal (18,9 l) de H_2O, con un pH = 10,4.

Aclarado posterior 4: resina que contiene revestimiento in situ seco para un pretratamiento de circonio basado en un polímero epoxi (aniónico) fosfatizado en una solución acuosa preparada por medio de solución de Nupal® 510R (p/p) al 0,1 % (comercialmente disponible en PPG Industries, Inc.) en 5 gal (18,9 l) de H_2O, con un pH = 4.

Aclarado posterior 5: aclarado posterior de agua desionizada.

Pintura 1: ED6060CZ, un electrorrevestimiento catódico comercialmente disponible en PPG Industries.

Pintura 2: AEROCRON CF, un electrorrevestimiento catódico comercialmente disponible en PPG Industries.

Ejemplo 1: Evaluación del Poder de Penetración de una Composición de Electrorrevestimiento Electrodepositable Aniónica o Catiónica para Diversos Sistemas de Pretratamiento/Aclarado posterior.

En este ejemplo, se evaluaron los aclarados posteriores 1-5 para determinar el poder de penetración de los revestimientos electrodepositables aniónicos o catiónicos aplicados con posterioridad.

En este ensayo, se prepararon los paneles como se muestra a continuación:

Etapa 1: Limpieza y Pretratamiento

Se limpiaron los sistemas de revestimiento usando el Limpiador 1, se aclararon con agua desionizada, y se pretrataron a 27 ºC bien con el Pretratamiento 1 o con el Pretratamiento 2 durante 2 minutos. Los paneles se aclararon con agua desionizada.

Etapa 2: Aplicación del Aclarado posterior

A continuación, para los Aclarado posteriores 1-3 y 5, respectivamente, se sumergieron los paneles en la solución de aclarado posterior durante 1 minuto y se aclararon con agua desionizada. Los paneles se secaron a continuación durante 5 minutos a 55 ºC usando aire forzado.

Para el Aclarado posterior 4, se humedecieron los paneles limpios y pretratados (es decir, revestidos) con el Aclarado posterior 4. Los paneles se secaron después durante 5 minutos a 55 ºC usando aire forzado.

Etapa 3: Aplicación de la Composición de Revestimiento Electrodepositable

A continuación, se prepararon dos paneles aclarados posteriormente y pretratados de 4" x 12" (10,2 x 30,5 cm) como en la Etapas 1 y 2 anteriores y se colocaron sobre cualquier lado de una cuña de 4 mm y se fijaron juntos. Se sumergieron los paneles suplementados con cuña 27 cm en el interior de un baño de electrorrevestimiento (bien Pintura 1 o bien Pintura 2) y se revistieron como se describe a continuación. Se registraron las lecturas de poder de penetración como porcentaje midiendo la distancia (en cm) desde la parte inferior del lado posterior de los paneles hasta el punto en el que no se depositó revestimiento y dividiendo ese número entre 27 cm.

La Pintura 1 se aplicó electroforéticamente a los paneles a 0,0008-0,0010 pulgadas (20,3-25,4 micrómetros) y se curó durante 25 minutos a 175 ºC en un horno eléctrico.

La Pintura 2 se aplicó electroforéticamente a los paneles a 0,0008-0,0010 pulgadas (20,3-25,4 micrómetros) y se curó durante 30 minutos a 93 ºC en un horno eléctrico.

Los resultados se muestran en la Tabla 1 siguiente:

Tabla 1: Rendimiento de poder de penetración

Pretratamiento/Aclarado posterior	Pintura 1, % de poder de penetración	Pintura 2, % de poder de penetración

Pretratamiento 1/Aclarado posterior 5	69	34
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 1	67	32
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 2	66	32
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 3	55	38
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 4	67	31
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 5	56	30

Como confirma la Tabla 1, las composiciones de aclarado posterior aniónicas de la presente invención (Aclarados posteriores 1, 2 y 4) aplicadas tras el Pretratamiento 2 proporcionaron un poder de penetración para una composición de revestimiento electrodepositable catiónica aplicada posteriormente (Pintura 1) en comparación con un aclarado posterior de agua desionizada (Aclarado posterior 5) y tuvo un poder de penetración comparable a un sistema de pretratamiento de fosfato de cinc (Pretratamiento 1 con Aclarado posterior 5). La tabla también confirma que la aplicación de una composición de aclarado posterior catiónica (Aclarado posterior 3) seguida de deposición de la composición de revestimiento electrodepositable catiónica (Pintura 2) no tuvo prácticamente efecto alguno sobre el poder de penetración, en comparación con un aclarado posterior de agua desionizada (Aclarado posterior 5).

Además, las composiciones de aclarado posterior catiónicas de la presente invención (Aclarado posterior 3) proporcionaron mayor poder de penetración para una composición de revestimiento electrodepositable aniónica aplicada posteriormente (Pintura 2) en comparación con un aclarado posterior de agua desionizada (Aclarado posterior 5) y mayor poder de penetración a un sistema de pretratamiento de fosfato de cinc (Pretratamiento 1 con Aclarado posterior 5). La tabla también confirma que la aplicación de una composición de aclarado posterior aniónica (Aclarados posteriores 1, 2 y 4) seguido de la deposición de la composición de revestimiento electrodepositable aniónica no tuvo prácticamente efecto sobre el poder de penetración en comparación con un aclarado posterior de agua desionizada (Aclarado posterior 5).

Ejemplo 2: Evaluación del Rendimiento de Corrosión de la Composición de Revestimiento Electrodepositable Aniónica o Catiónica para Diversos Sistemas de Pretratamiento/Aclarado posterior

En este ejemplo, también se evaluaron los paneles electrodepositados del Ejemplo 1 en cuanto a rendimiento de corrosión. El procedimiento de ensayo se llevó a cabo usando 40 ciclos de GM-9511P y midiendo. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Rendimiento de corrosión - GM9511P 40 ciclos, mm

Pretratamiento/Aclarado posterior	Pintura 1	Pintura 2
Pretratamiento 1/Aclarado posterior 5	5,5	2,7
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 1	7,6	6,4
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 2	8,1	9,7
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 3	7,3	7,9
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 4	9,4	8,2
Pretratamiento 2/Aclarado posterior 5	8,2	8,0

Como confirma la Tabla 2, las composiciones de aclarado posterior aniónicas de la presente invención (Aclarados posteriores 1, 2 y 4) aplicadas tras el Pretratamiento 2 proporcionaron una resistencia frente a la corrosión para la composición de revestimiento electrodepositable catiónica aplicada posteriormente (Pintura 1) en comparación con el aclarado posterior de agua desionizada (Aclarado posterior 5).

Además, las composiciones de aclarado posterior catiónicas de la presente invención (Aclarado posterior 3) proporcionar una resistencia frente a la corrosión comparable para una composición de revestimiento electrodepositable aniónica aplicada posteriormente (Pintura 2) en comparación con un aclarado posterior de agua desionizada (Aclarado posterior 5).

Se apreciará por parte de los expertos en la técnica, que se podría realizar cambios en las realizaciones descritas

anteriormente sin apartarse del amplio concepto de la invención. Se comprende, por tanto, que la presente invención no está limitada a las realizaciones particulares divulgadas, sino que se pretende que abarque modificaciones que se encuentran dentro del alcance de la invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para revestir un sustrato, que comprende:

(a) poner en contacto el sustrato con una solución de pretratamiento que comprende un metal del grupo IIIB y/o un metal del grupo IVB y un metal electropositivo (un metal que es más electropositivo que el sustrato metálico);
(b) poner en contacto el sustrato con una composición de aclarado posterior a base de resina aniónica que comprende una resina aniónica; y
(c) depositar electroforéticamente una composición de revestimiento electrodepositable catiónica sobre el sustrato.

2. Un método para revestir un sustrato, que comprende:

(a) poner en contacto el sustrato con una solución de pretratamiento que comprende un metal del grupo IIIB y/o un metal del grupo IVB y un metal electropositivo (un metal que es más electropositivo que el sustrato metálico);
(b) poner en contacto el sustrato con una composición de aclarado posterior a base de resina catiónica que comprende una resina catiónica; y
(c) depositar electroforéticamente una composición de revestimiento electrodepositable aniónica sobre el sustrato.

3. El método de cualquier reivindicación 1 o 2, en el que la etapa (a) tiene lugar antes de la etapa (b) y en el que la etapa (b) tiene lugar antes de la etapa (c).

4. El método de cualquier reivindicación 1 o 2, en el que dicho metal del grupo IIIB y/o un metal del grupo IVB comprenden circonio.

5. El método de cualquier reivindicación 1 o 2, en el que dicho metal del grupo IIIB y/o metal del grupo IVB comprenden un compuesto metálico del grupo IIIB y/o un compuesto metálico del grupo IVB.

6. El método de la reivindicación 5, en el que dicho compuesto metálico del grupo IVB comprende un compuesto de circonio.

7. El método de la reivindicación 1, en el que dicha resina aniónica comprende una resina epoxi fosfatizada.

8. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) comprende:

sumergir el sustrato en un baño que comprende la composición de aclarado posterior a base de resina aniónica;
retirar el sustrato de dicho baño; y
aclarar el sustrato con agua.

9. El método de la reivindicación 1, en el que la etapa (b) comprende:

pulverizar el sustrato con la composición de aclarado posterior a base de resina aniónica;
y
secar la composición de aclarado posterior a base de resina aniónica sobre el sustrato antes de la etapa (c).

10. El método de la reivindicación 2, en el que dicha resina catiónica comprende una resina de trisaminoepoxi.

11. El método de la reivindicación 2, en el que la etapa (b) comprende:

sumergir el sustrato en un baño que comprende la composición de aclarado posterior a base de resina catiónica;
retirar el sustrato de dicho baño; y
aclarar el sustrato con agua.

12. El método de la reivindicación 2, en el que dicha resina catiónica comprende un aducto de amina de una resina epoxi.

13. Un sustrato revestido de acuerdo con el método de las reivindicaciones 1 o 2.