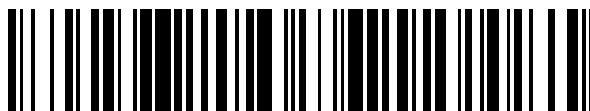


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 416**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2013 PCT/EP2013/074183**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.05.2015 WO15074679**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2013 E 13814846 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 3071652**

54 Título: **Composición acuosa de recubrimiento para el recubrimiento con pintura de inmersión de sustratos eléctricamente conductores que contienen óxido de aluminio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**06.04.2018**

73 Titular/es:  
**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)**  
**Henkelstrasse 67**  
**40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:  
**HOLTSCHULTE, SABINE;**  
**HERRMANN, UTE y**  
**SCHULTE, ROLF**

74 Agente/Representante:  
**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 662 416 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

Composición acuosa de recubrimiento para el recubrimiento con pintura de inmersión de sustratos eléctricamente conductores que contienen óxido de aluminio

5 La presente invención se refiere a una composición acuosa de recubrimiento (A) que comprende al menos un aglutinante depositable catódicamente (A1) y dado el caso al menos un agente de reticulación (A2) para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión, presentando la composición de recubrimiento (A) un valor de pH en un intervalo de 4,0 a 6,5 y  
10 conteniendo una cantidad total de al menos 30 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), y que para la preparación de la composición acuosa de recubrimiento (A) se emplea al menos el 0,01 % en peso de partículas de óxido de aluminio (B), con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), un uso de (A) para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión, un procedimiento de recubrimiento correspondiente y un sustrato recubierto al menos  
15 en parte que puede obtenerse de acuerdo con este procedimiento.

En el sector automovilístico, los elementos constructivos metálicos empleados para la preparación deben protegerse habitualmente contra la corrosión. Los requisitos en cuanto a la protección contra la corrosión que han de alcanzarse son muy altos, en particular dado que por parte del fabricante, se concede, con frecuencia durante muchos años,  
20 una garantía contra la oxidación. Una protección anticorrosión de este tipo se consigue habitualmente mediante un recubrimiento de los elementos constructivos o de los sustratos empleados para su preparación con al menos un recubrimiento adecuado para ello.

En cuanto a los procedimientos de recubrimiento conocidos, en particular en cuanto a los procedimientos empleados en la industria automovilística, es desventajoso que estos procedimientos prevén habitualmente una etapa de fosfatación como tratamiento previo, en la que el sustrato que va a recubrirse se trata después de una etapa de limpieza opcional y antes de una etapa de lacado por inmersión con un fosfato de metal tal como fosfato de zinc en una etapa de fosfatación, para garantizar una protección anticorrosión suficiente. El tratamiento previo incluye habitualmente llevar a cabo varias etapas de procedimiento en varios tanques de inmersión distintos y calentados de manera diferente. Además, durante la realización de un tratamiento previo de este tipo se producen lodos residuales que contaminan el medioambiente y deben eliminarse. Por lo tanto, es en particular deseable por motivos económicos y ecológicos, poder prescindir de una etapa de tratamiento previo de este tipo, pero, no obstante, conseguir al menos el mismo efecto anticorrosión que se consigue con los procedimientos conocidos.

Las composiciones de recubrimiento que contienen bismuto depositables catódicamente, que pueden depositarse en una etapa de recubrimiento de una etapa sobre un sustrato adecuado, son conocidas por ejemplo por los documentos EP 1 000 985 A1, WO 2009/021719 A2, WO 2004/018580 A1, WO 2004/018570 A2, WO 00/34398 A1 así como WO 95/07319 A1. En cuanto a los procedimientos divulgados en esos documentos es desventajoso, sin embargo, que los sustratos recubiertos obtenidos de ese modo no presenten con frecuencia una protección anticorrosión suficiente.

El documento WO 2010/144509 A2 divulga capas nanolaminadas, depositadas eléctricamente, para la protección anticorrosión. Como uno de muchos componentes posibles en este recubrimiento se mencionan partículas cerámicas de óxido de aluminio. En el documento WO 2010/144145 A2 se describe un recubrimiento de gradiente funcional para la protección anticorrosión y para aplicaciones de alta temperatura. Este recubrimiento se deposita eléctricamente y puede contener, entre otros, partículas de plástico y óxido de aluminio. La capa se atempera en el intervalo de temperatura de 200 a 1300 °C. Composiciones de recubrimiento depositables cataforéticamente, tal como son habituales por ejemplo en la construcción de automóviles, no satisfacen estos criterios y no se divulgan en los documentos WO 2010/144509 A2 y WO 2010/144145 A2.

El documento WO2009/147469 A1 divulga una composición de base acuosa de recubrimiento que contiene (a) al menos una resina, (b) al menos un agente de coalescencia que se compone de un componente con la fórmula general (I)  $R_1(OR_2)_nOCOO(R_3O)_mR_4$  en la que  $R_1$  y  $R_4$ , independientemente entre sí, son grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono,  $R_2$  es un grupo alquilo lineal o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono,  $R_3$  es un grupo alquilo lineal o ramificado con 2 a 6 átomos de carbono, n es un número entre 1 y 4 y m es un número entre 0 y 4, (c) agua, y (d) opcionalmente pigmentos y/o materiales de relleno y/o aditivos.

El documento US 2007/0051634 A1 divulga un agente de recubrimiento depositable electrolíticamente que contiene una fase de resina y partículas resistentes a la corrosión que están dispersas en fase acuosa.

El documento US 2003/0203991 A1 divulga un agente de recubrimiento que comprende una matriz polimérica acuosa, un polímero hidrófilo, un óxido de metal coloidal y un reticulante. El agente de recubrimiento, cuando se aplica a dispositivos médicos, es hidrófilo, muestra un poder lubricante, resistencia al desgaste y adhesión al sustrato mejorados sobre sustratos metálicos o sustratos de plástico.

5 El documento GB 2368302 A divulga un método para la preparación de una pintura de varias capas, que emplea el método "Two coat - One barke" y en el que se recubre un sustrato con una pintura electroforética por inmersión catódica (A) que contiene un poliisocianato bloqueado como reticulante, para formar una película depositada electrolíticamente no endurecida. Esta película se recubre entonces con un agente de recubrimiento intermedio de base acuosa (B1 o B2), por lo que se endurecen simultáneamente las dos películas.

10 Existe la necesidad de composiciones de recubrimiento depositables electroforéticamente para el recubrimiento al menos parcial de sustratos eléctricamente conductores con una pintura electroforética por inmersión, que - en particular en cuanto a prescindir de la etapa de fosfatación llevada a cabo habitualmente como tratamiento previo - permiten un procedimiento de recubrimiento más económico y más ecológico que las composiciones de recubrimiento empleadas convencionales, pero, no obstante, es al menos en igual medida para conseguir el efecto anticorrosión necesario para ello.

15 Un objetivo de la presente invención es por lo tanto proporcionar una composición de recubrimiento para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor, que presenta ventajas con respecto a las composiciones de recubrimiento conocidas por el estado de la técnica. En particular, es un objetivo de la presente invención proporcionar composiciones de recubrimiento tales que permiten un procedimiento de recubrimiento más económico y/o más ecológico que las composiciones de recubrimiento empleadas convencionales. En particular, es además un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento tal que permite un recubrimiento más económico y/o más ecológico que los procedimientos de recubrimiento convencionales, es decir que permite, por ejemplo, prescindir de la fosfatación que ha de llevarse a cabo habitualmente aún antes de una pintura de inmersión por medio de un fosfato de metal, pero con el que, no obstante, puede conseguirse el efecto anticorrosión al menos igual y en particular un efecto anticorrosión mejorado, que se consigue con los procedimientos habituales.

25 Este objetivo se consigue mediante los objetos reivindicados en las reivindicaciones así como las formas de realización preferidas descritas en la siguiente descripción de estos objetos.

30 Un primer objeto de la presente invención es por lo tanto una composición acuosa de recubrimiento (A) que comprende

- (A1) al menos un aglutinante depositable catódicamente y
- (A2) dado el caso al menos un agente de reticulación,

35 para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión,

40 presentando la composición de recubrimiento (A) un valor de pH en un intervalo de 4,0 a 6,5 y conteniendo una cantidad total de al menos 30 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), caracterizada por que para la preparación de la composición acuosa de recubrimiento (A) se emplea al menos el 0,01 % en peso de partículas de óxido de aluminio (B), con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A).

45 La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) sirve por lo tanto para la preparación de una capa de pintura electroforética por inmersión sobre una superficie de sustrato de un sustrato eléctricamente conductor.

50 Se descubrió sorprendentemente que la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A), en particular cuando esta se emplea en un procedimiento para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión, permite poder prescindir de la etapa necesaria que ha de llevarse a cabo habitualmente antes de la pintura de inmersión, en particular pintura electroforética por inmersión, de un tratamiento previo del sustrato eléctricamente conductor que va a recubrirse al menos en parte con un fosfato de metal tal como fosfato de zinc para la formación de una capa de fosfato de metal sobre el sustrato, mediante lo cual, el procedimiento de recubrimiento correspondiente puede configurarse con ello en conjunto tanto de forma más económica, en particular de manera que requiera menos tiempo y de manera más económica, como más ecológica que los procedimientos convencionales.

55 En particular se descubrió sorprendentemente que la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) permite proporcionar sustratos eléctricamente conductores recubiertos al menos en parte con una pintura electroforética por inmersión, que, en comparación con los sustratos recubiertos de manera correspondiente por medio de procedimientos convencionales, con respecto a su efecto anticorrosión, no presentan al menos ninguna desventaja y en particular presentan ventajas, en particular cuando como sustrato se emplea acero tal como por ejemplo acero laminado (en frío), que no se ha sometido en particular a ningún tratamiento previo tal como una fosfatación.

65 Se descubrió asimismo sorprendentemente que un procedimiento para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor, en el que se emplea la composición de recubrimiento de acuerdo con la

invención, permite, en particular mediante una etapa de dos etapas (1) y dentro de esta etapa (1) mediante el paso (1a), conseguir un recubrimiento significativo del sustrato con Bi mediante una deposición prematura, en particular de al menos 10 mg/m<sup>2</sup> de Bi. El contenido en bismuto puede determinarse a este respecto por medio del método descrito a continuación mediante análisis de fluorescencia de rayos X. Mediante las partículas de óxido de aluminio (B) empleadas para la preparación de (A), en particular en forma de nanopartículas de óxido de aluminio, puede sorprendentemente mejorarse adicionalmente la protección anticorrosión.

La expresión "que comprende" en el sentido de la presente invención, por ejemplo en relación con la composición acuosa de recubrimiento (A) de acuerdo con la invención, tiene, en una forma de realización preferida, el significado "que se compone de". A este respecto, con respecto a la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A), en esta forma de realización preferida, pueden estar contenidos uno o varios de los componentes adicionales mencionados a continuación, empleados opcionalmente en la composición de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención, en la composición de recubrimiento (A), tales como - junto a (A1), agua, bismuto en una cantidad total de al menos 30 ppm, en particular en forma de (A3) y/o (A4), y (B) así como dado el caso (A2) por ejemplo además los componentes opcionales (A5) y/o (A6) y/o (A7) y/o (A8) así como dado el caso disolventes orgánicos presentes. Todos los componentes pueden estar contenidos a este respecto en cada caso en sus formas de realización preferidas mencionadas anteriormente y a continuación realización en la composición de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención.

## Sustrato

Como sustrato eléctricamente conductor empleado de acuerdo con la invención son adecuados todos los sustratos eléctricamente conductores empleados habitualmente y conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, los sustratos eléctricamente conductores empleados de acuerdo con la invención se seleccionan del grupo que consiste en acero, preferentemente acero seleccionado del grupo que consiste en acero laminado en frío, acero galvanizado tal como acero galvanizado por inmersión, acero galvanizado por aleación (tal como por ejemplo Galvalume, Galvannealed o Galfan) y acero aluminado, aluminio y magnesio, en particular es adecuado acero galvanizado tal como por ejemplo acero galvanizado por inmersión. De manera muy especialmente preferente, la superficie del sustrato empleado está al menos en parte galvanizada. Como sustratos son adecuados también acero laminado en caliente, acero de alta resistencia, aleaciones de Zn/Mg y aleaciones de Zn/Ni. Como sustratos son adecuados en particular partes de carrocerías o carrocerías completas de automóviles que van a producirse. El procedimiento de acuerdo con la invención puede emplearse también para el recubrimiento con cinta (Coil-Coating). Antes de emplearse el sustrato eléctricamente conductor respectivo, tiene lugar preferentemente una limpieza y/o desengrasado del sustrato.

El sustrato eléctricamente conductor empleado de acuerdo con la invención puede ser un sustrato pretratado con al menos un fosfato de metal. El sustrato eléctricamente conductor empleado de acuerdo con la invención puede ser además un sustrato cromado. Un tratamiento previo de este tipo por medio de una fosfatación o cromación, que habitualmente tiene lugar después de la limpieza del sustrato y antes del lacado por inmersión del sustrato, es en particular una etapa de tratamiento previo habitual en la industria automovilística. En este contexto, es en particular deseable que esté configurado un tratamiento previo llevado a cabo opcionalmente de manera ventajosa desde los puntos de vista ecológicos y/o económicos. Por ejemplo, es posible por lo tanto una etapa de tratamiento previo opcional, en la que en lugar de una fosfatación tricatónica habitual se prescinde del componente de níquel y en su lugar se lleva a cabo una fosfatación dicatónica (que contiene cationes zinc y manganeso y ningún catión níquel) del sustrato eléctricamente conductor empleado de acuerdo con la invención aún antes de un recubrimiento con la composición acuosa de recubrimiento (A).

Sin embargo, es precisamente un objetivo de la presente invención que puede prescindirse de un tratamiento previo de este tipo del sustrato eléctricamente conductor que va a recubrirse al menos en parte por medio de fosfatación con un fosfato de metal tal como por ejemplo fosfato de zinc o por medio de una cromación. En una forma de realización preferida, el sustrato eléctricamente conductor empleado de acuerdo con la invención no es por lo tanto ningún sustrato fosfatado o cromado de este tipo.

El sustrato eléctricamente conductor empleado de acuerdo con la invención puede pretratarse aún antes de un recubrimiento con la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) con una composición acuosa de tratamiento previo, que comprende al menos un compuesto soluble en agua que contiene al menos un átomo de Ti y/o al menos un átomo de Zr, y al menos un compuesto soluble en agua como fuente de iones fluoruro, que contiene al menos un átomo de flúor, o con una composición acuosa de tratamiento previo, que comprende un compuesto soluble en agua, que puede obtenerse mediante reacción de al menos un compuesto soluble en agua, que contiene al menos un átomo de Ti y/o al menos un átomo de Zr, con al menos un compuesto soluble en agua como fuente de iones fluoruro, que contiene al menos un átomo de flúor.

Preferentemente, el al menos un átomo de Ti y/o el al menos un átomo de Zr, presenta a este respecto el estado de oxidación +4. Preferentemente, la composición acuosa de tratamiento previo contiene, debido a los componentes contenidos en la misma, preferentemente además debido a los porcentajes de cantidades seleccionados correspondientemente de estos componentes, un complejo de flúor tal como por ejemplo un metalato de hexaflúor,

es decir en particular titanato de hexaflúor y/o al menos un zirconato de hexaflúor. Preferentemente, la composición de tratamiento previo presenta una concentración total de los elementos Ti y/o Zr que no queda por debajo de  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l, pero no es mayor que  $2,0 \cdot 10^{-2}$  mol/l. La preparación de composiciones de tratamiento previo de este tipo y su uso en el tratamiento previo de sustrato eléctricamente conductor es conocida, por ejemplo, por el documento WO 2009/115504 A1.

Preferentemente, la composición de tratamiento previo contiene además iones cobre, preferentemente iones cobre (II) así como dado el caso uno o varios compuestos solubles en agua y/o dispersables en agua, que contiene al menos un ion metálico seleccionado del grupo que consiste en Ca, Mg, Al, B, Zn, Mn y W así como mezclas de los mismos, preferentemente al menos un aluminosilicato y en este caso en particular uno tal que presenta una relación atómica de Al con respecto a átomos de Si de al menos 1:3. La preparación de composiciones de tratamiento previo de este tipo y su uso en el tratamiento previo de sustrato eléctricamente conductor es conocida, por ejemplo, por el documento WO 2009/115504 A1. Los aluminosilicatos se encuentran preferentemente como nanopartículas con un tamaño de partícula que puede determinarse mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de 1 a 100 nm. El tamaño de partícula medio que puede determinarse mediante dispersión de luz dinámica de nanopartículas de este tipo en el intervalo de 1 a 100 nm se determina a este respecto de acuerdo con la norma DIN ISO 13321 (fecha: 1/10/2004).

En una forma de realización preferida, el sustrato eléctricamente conductor empleado de acuerdo con la invención es sin embargo un sustrato que no ha sido tratado previamente con una composición de tratamiento previo de este tipo.

Componente (A1) y componente opcional (A2)

La composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención comprende al menos un aglutinante depositable catódicamente como componente (A1) y dado el caso al menos un agente de reticulación como componente (A2).

El término "aglutinante" como constituyente de la composición de recubrimiento (A) abarca en el sentido de la presente invención preferentemente las resinas poliméricas depositables catódicamente responsables de la formación de película de la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención, no estando incluido por el término del aglutinante, sin embargo, el agente de reticulación dado el caso presente. Preferentemente, un "aglutinante" en el sentido de la presente invención, es por lo tanto una resina polimérica, no estando incluido por el término del aglutinante, sin embargo, el agente de reticulación dado el caso presente. En particular, bajo el término del aglutinante no se subsuman además pigmentos y materiales de relleno dado el caso presentes. Preferentemente, bajo el término del aglutinante no se subsuma además el componente opcional (A5), cuando en el caso de este componente se trata de un agente complejante polimérico.

Preferentemente, para la preparación de la composición de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención, se emplea una dispersión acuosa o solución acuosa, de manera especialmente preferente al menos una dispersión acuosa, que contiene el al menos un aglutinante depositable catódicamente (A1) y el al menos un agente de reticulación (A2) dado el caso presente. Esta dispersión o solución acuosa que contiene (A1) y dado el caso (A2) presenta preferentemente un porcentaje no volátil, es decir un porcentaje de sólidos, en un intervalo del 25 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente en un intervalo del 27,5 al 55 % en peso, de manera muy especialmente preferente en un intervalo del 30 al 50 % en peso, aún más preferentemente en un intervalo del 32,5 al 45 % en peso, en particular en un intervalo del 35 al 42,5 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de esta dispersión o solución acuosa.

Los métodos de determinación para la determinación del porcentaje de sólidos son conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, el porcentaje de sólidos se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3251 (fecha: 1/6/2008), en particular a lo largo de una duración de 30 minutos a 180°C de acuerdo con esta norma.

El experto en la materia conoce aglutinantes depositables catódicamente (A1). De manera especialmente preferente, el aglutinante es un aglutinante depositable catódicamente. El aglutinante empleado de acuerdo con la invención es preferentemente un aglutinante soluble o dispersable en agua.

Todos los aglutinantes depositables catódicamente habituales, conocidos por el experto en la materia, son adecuados a este respecto como componente de aglutinante (A1) de la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención.

Preferentemente, el aglutinante (A1) presenta grupos funcionales reactivos que permiten una reacción de reticulación. El aglutinante (A1) es a este respecto un aglutinante de autorreticulación o un aglutinante de reticulación externa, preferentemente un aglutinante de reticulación externa. Para permitir una reacción de reticulación, la composición de recubrimiento (A) contiene por lo tanto, además del al menos un aglutinante (A1), preferentemente además al menos un agente de reticulación (A2).

El aglutinante (A1) contenido en la composición de recubrimiento (A) o el agente de reticulación (A2) dado el caso contenido es preferentemente reticulable térmicamente. Preferentemente, el aglutinante (A1) y el agente de reticulación (A2) dado el caso contenido, pueden reticularse al calentarse hasta temperaturas por encima de temperatura ambiente, es decir por encima de 18-23°C. Preferentemente, el aglutinante (A1) y el agente de reticulación (A2) dado el caso contenido, pueden reticularse solo a temperaturas de horno  $\geq 80^\circ\text{C}$ , más preferentemente  $\geq 110^\circ\text{C}$ , de manera especialmente preferente  $\geq 130^\circ\text{C}$  y de manera muy especialmente preferente  $\geq 140^\circ\text{C}$ . De manera especialmente ventajosa, el aglutinante (A1) y el agente de reticulación (A2) dado el caso contenido, pueden reticularse a de 100 a 250°C, aún más preferentemente a de 125 a 250°C y de manera especialmente preferente a de 150 a 250°C.

Preferentemente, la composición de recubrimiento (A) comprende al menos un aglutinante (A1), que presente grupos funcionales reactivos, que, preferentemente en combinación con al menos un agente de reticulación (A2), permiten una reacción de reticulación.

A este respecto, se tiene en cuenta cada grupo funcional reactivo reticulable, habitual conocido por el experto en la materia. Preferentemente, el aglutinante (A1) presenta grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que consiste grupos amino primarios dado el caso sustituidos, grupos amino secundarios dado el caso sustituidos, grupos amino terciarios sustituidos, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carboxilo, grupos que presentan al menos un doble enlace C=C, tales como por ejemplo grupos vinilo o grupos (met)acrilato, y grupos epóxido, pudiendo estar sustituidos los grupos amino primarios y secundarios con 1 o 2 o 3 sustituyentes seleccionados en cada caso independientemente entre sí del grupo que consiste en restos alifáticos C<sub>1-6</sub> tales como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo, pudiendo estar sustituidos estos restos alifáticos C<sub>1-6</sub> a su vez dado el caso con 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados en cada caso independientemente entre sí del grupo que consiste en OH, NH<sub>2</sub>, NH(alquilo C<sub>1-6</sub>) y N(alquilo C<sub>1-6</sub>)<sub>2</sub>. Se prefiere especialmente al menos un aglutinante (A1), que presenta grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que consiste en grupos amino primarios dado el caso sustituidos, grupos amino secundarios dado el caso sustituidos, y grupo hidroxilos, pudiendo estar sustituidos los grupos amino primarios y secundarios dado el caso con 1 o 2 o 3 sustituyentes seleccionados en cada caso independientemente entre sí del grupo que consiste en restos alifáticos C<sub>1-6</sub> tales como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo, pudiendo estar sustituidos estos restos alifáticos C<sub>1-6</sub> a su vez dado el caso con 1, 2 o 3 sustituyentes seleccionados en cada caso independientemente entre sí del grupo que consiste en OH, NH<sub>2</sub>, NH(alquilo C<sub>1-6</sub>) y N(alquilo C<sub>1-6</sub>)<sub>2</sub>. Los grupos funcionales reactivos, en particular los grupos amino primarios y secundarios dado el caso sustituidos, pueden encontrarse a este respecto dado el caso al menos en parte en forma protonada.

De manera especialmente preferente, aglutinante (A1) presenta grupos amino terciarios, dado el caso al menos en parte en forma protonada, de manera muy especialmente preferente grupos amino terciarios de este tipo, que presentan en cada caso independientemente entre sí al menos dos grupos alquilo C<sub>1-3</sub> sustituidos en cada caso al menos una vez con un grupo hidroxilo, en particular que presentan dos grupos hidroxietilo en cada caso independientemente entre sí, dos grupos hidroxipropilo o un grupo hidroxilpropilo y un grupo hidroxietilo, siendo el aglutinante (A1) preferentemente al menos una resina polimérica. Los aglutinantes de este tipo pueden obtenerse por ejemplo según un procedimiento que se describe en el documento JP 2011-057944 A.

Preferentemente, el aglutinante (A1) contenido en la composición de recubrimiento (A) es al menos una resina polimérica a base de acrilato y/o al menos una resina polimérica a base de epóxido, en particular al menos una resina a base de epóxido catiónica y modificada con amina catiónica. La preparación de resinas a base de epóxido modificadas con amina catiónicas de este tipo es conocida y se describe por ejemplo en los documentos DE 35 18 732, DE 35 18 770, EP 0 004 090, EP 0 012 463, EP 0 961 797 B1 y EP 0 505 445 B1. Por resinas modificadas con amina a base de epóxido catiónicas se entienden preferentemente productos de reacción de al menos un poliepóxido dado el caso modificado, es decir al menos un compuesto dado el caso modificado con dos o más grupos epóxido, y al menos una amina preferentemente soluble en agua, preferentemente al menos una amina primaria y/o secundaria de este tipo. Poliepóxidos especialmente preferidos son a este respecto poliglicidil éteres de polifenoles producidos a partir de polifenoles y epihalohidrinatos. Como polifenoles pueden emplearse en particular bisfenol A y/o bisfenol F. Otros poliepóxidos adecuados son poliglicidil éteres de alcoholes polihidroxilados, tales como, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol-1-4-propilenglicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerol y bis-(4-hidroxiciclohexil)2,2propano. Por poliepóxidos modificados se entienden aquellos poliepóxidos en los que una parte de los grupos funcionales reactivos se han hecho reaccionar con al menos un compuesto modificador. Ejemplos de compuestos modificadores de este tipo son:

a) compuestos que contienen grupos carboxilo, tales como ácidos monocarboxílicos saturados o insaturados (por ejemplo ácido benzoico, ácido graso de aceite de linaza, ácido 2-etilhexanoico, ácido versático), ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos de distinta longitud de cadena (por ejemplo ácido adípico, ácido sebácico, ácido isoftálico o ácidos grasos dímeros), ácidos hidroxialquilcarboxílicos (por ejemplo ácido láctico, ácido dimetilolpropiónico) así como poliésteres que contienen grupos carboxilo o

b) compuestos que contienen grupos amino, tales como dietilamina o etilhexilamina o diaminas con grupos amino secundarios, por ejemplo N,N'-dialquilalquilendiaminas, tales como dimetiletildiamina, N,N'-dialquilpolioxialquilendiaminas, tales como N,N'-dimetilpolioxipropilendiamina, alquilendiaminas cianalquiladas, tales como bis-N,N'-cianetil-etilendiamina, polioxialquilendiaminas cianalquiladas, tales como bis-N,N'-

5 cianetilpolioxipropilendiamina, poliaminoamidas, tales como por ejemplo versamidas, en particular productos de reacción que contienen grupos amino terminales de diaminas (por ejemplo hexametilendiamina), ácidos policarboxílicos, en particular ácidos grasos dímeros y ácidos monocarboxílicos, en particular ácidos grasos, o el producto de reacción de un mol de diaminohexano con dos moles de monoglicidil éteres o ésteres monoglicídlicos, en especial ésteres glicídlicos de ácidos grasos  $\alpha$ -ramificados, tales como el ácido versático, o
   
 10 c) compuestos que contienen grupos hidroxilo, tales como neopentilglicol, neopentilglicol bis-etoxilado, éster de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico, dimetilhidantoína-N-N'-dietanol, hexano-1,6-diol, hexano-2,5-diol, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 1,1-isopropiliden-bis-(p-fenoxi)-2-propanol, trimetilopropano, pentaeritritol o aminoalcoholes, tales como trietanolamina, metildietanolamina o alquilcetiminas que contienen grupos hidroxilo, tales como aminometilpropanodiol-1,3-metil-isobutilcetimina o tris-(hidroximetil)-aminometan-
   
 15 ciclohexanoncetimina así como también poliglicol éteres, poliesterpolioles, polieterpolioles, policaprolactonapolioles, policaprolactamapolioles de distinta funcionalidad y pesos moleculares o d) ésteres metílicos de ácido graso saturados o insaturados, que se transesterifican en presencia de metilato de sodio con grupos hidroxilo de las resinas epoxídicas.

20 Ejemplos de aminas que pueden emplearse son mono- y dialquilaminas, tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, metilbutilamina, alcanolaminas, tales como por ejemplo metiletanolamina o dietanolamina, dialquilaminoalquilaminas, tales como por ejemplo dimetilaminoetilamina, dietilaminopropilamina, o dimetilaminopropilamina. Las aminas que pueden emplearse pueden contener también otros grupos funcionales, siempre que estos no perturben la reacción de la amina con el grupo epóxido del poliepóxido dado el caso modificado y tampoco lleven a una gelificación de la mezcla de reacción. Preferentemente se emplean aminas secundarias. Las cargas necesarias para la diluibilidad en agua y la deposición eléctrica pueden generarse mediante protonación con ácidos solubles en agua (por ejemplo ácido bórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, preferentemente ácido acético). Otra posibilidad para la introducción de grupos catiónicos en el poliepóxido dado el caso modificado consiste en la reacción de grupos epóxido del poliepóxido con sales de amina.

30 Preferentemente, la composición de recubrimiento (A) comprende, además del al menos un aglutinante depositable catódicamente (A1), al menos un agente de reticulación (A2), que permite una reacción de reticulación con los grupos funcionales reactivos del aglutinante (A1).

35 Pueden emplearse todos los agentes de reticulación (A2) habituales conocidos por el experto en la materia tales como por ejemplo fenoplastos, bases de Mannich polifuncionales, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, epóxidos, poliisocianatos libres y/o poliisocianatos bloqueados, en particular poliisocianatos bloqueados.

40 Un agente de reticulación (A2) especialmente preferido es un poliisocianato bloqueado. Como poliisocianatos bloqueados puede usarse cualquier poliisocianato tal como por ejemplo diisocianatos, en los que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto, de modo que el poliisocianato bloqueado formado es resistente, en particular con respecto a grupos hidroxilo y amino tales como grupos amino primarios y/o secundarios, es resistente a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de 18 a 23°C, en cambio reacciona a temperaturas elevadas, por ejemplo a  $\geq 80^\circ\text{C}$ , más preferentemente  $\geq 110^\circ\text{C}$ , de manera especialmente preferente  $\geq 130^\circ\text{C}$  y de manera muy especialmente preferente  $\geq 140^\circ\text{C}$  o a de  $90^\circ\text{C}$  a  $300^\circ\text{C}$  o a de 100 a  $250^\circ\text{C}$ , aún más preferentemente a de 125 a  $250^\circ\text{C}$  y de manera especialmente preferente a de 150 a  $250^\circ\text{C}$ .

45 En la preparación de los poliisocianatos bloqueados puede usarse cualquier poliisocianatos orgánicos adecuados para la reticulación. Como isocianatos se emplean preferentemente isocianatos (hetero)alifáticos, (hetero)cicloalifáticos, (hetero)aromáticos o (hetero)alifáticos-(hetero)aromáticos. Se prefieren diisocianatos que contienen de 2 a 36, en particular de 6 a 15 átomos de carbono. Ejemplos preferidos son 1,2-etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4-(2,4,4)-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI),
   
 50 difenilmetandiisocianato (MDI), 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, 1,12-dodecandiisocianato,  $\omega,\omega'$ -diisocianatodipropil éter, ciclobuten-1,3-diisocianato, ciclohexan-1,3- y -1,4-diisocianato, 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil-ciclohexilisocianato (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametil-ciclohexano, decahidro-8-metil-(1,4-metanol-naftaleno-2 (o 3), 5-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metano-indano-1 (o 2), 5 (o 6) ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindano-1 (o 2), 5 (o 6) ilendiisocianato,
   
 55 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolulendiisocianato (H6-TDI), 2,4-y/o 2,6-toluenodiisocianato (TDI), perhidro-2,4'-difenilmetandiisocianato, perhidro-4,4'-difenilmetandiisocianato ( $\text{H}_{12}$ MDI), 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octametildiciclohexilmetano,  $\omega,\omega'$ -diisocianato-1,4-dietilbenceno, 1,4-diisocianatometil-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2-metil-1,5-diisocianatopentano (MPDI), 2-etil-1,4-diisocianatobutano, 1,10-diisocianatodecano, 1,5-diisocianatohexano, 1,3-diisocianatometilciclohexano, 1,4-diisocianatometilciclohexano, 2,5(2,6)-bis(isocianatometil)biciclo[2.2.1]heptano (NBDI), así como cualquier mezcla de estos compuestos. Pueden usarse también poliisocianatos de mayor funcionalidad de isocianato. Ejemplos de ello son hexametilendiisocianato trimerizado e isoforondiisocianato trimerizado.

65 Asimismo pueden usarse también mezclas de poliisocianatos. Los poliisocianatos orgánicos que se tienen en cuenta en la invención como agentes de reticulación (A2) pueden ser también prepolímeros que se derivan por ejemplo de un poliol inclusive de un polieterpoliol o de un poliesterpolioles. Se prefieren muy especialmente 4-

toluenodisocianato y/o 2,6-toluenodisocianato (TDI), o mezclas isoméricas de 2,4-toluenodisocianato y 2,6-toluenodisocianato y/o difenilmetandisocianato (MDI).

Para el bloqueo de los poliisocianatos pueden usarse preferentemente cualquier monoalcoholes alquílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos de ello son alcoholes alifáticos, tales como alcohol metílico, etílico, clorético, propílico, butílico, amílico, hexílico, heptílico, octílico, nonílico, 3,3,5-trimetilhexílico, decílico y alcohol laurílico; alcoholes cicloalifáticos, tales como ciclohexanol y ciclohexanol; alcoholes alquílicos aromáticos, tales como fenilcarbinol y metilfenilcarbinol. Otros agentes de bloqueo adecuados son hidroxilaminas, tales como etanolamina, oximas, tales como metiletilcetoxima, acetoxima y ciclohexanonoxima y aminas, tales como dibutilamina y diisopropilamina.

Preferentemente, la relación en peso relativa del al menos un aglutinante (A1) y del al menos un agente de reticulación (A2) dado el caso presente en la composición de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención entre sí se encuentra en un intervalo de 4:1 a 1,1:1, de manera especialmente preferente en un intervalo de 3:1 a 1,1:1, de manera muy especialmente preferente en un intervalo de 2,5:1 a 1,1:1, en particular en un intervalo de 2,1:1 a 1,1:1, en cada caso con respecto al porcentaje de sólidos del al menos un aglutinante (A1) y del al menos un agente de reticulación (A2) en la composición de recubrimiento (A).

En otra forma de realización preferida, la relación en peso relativa del al menos un aglutinante (A1) y del al menos un agente de reticulación (A2) dado el caso presente en la composición de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención entre sí se encuentra en un intervalo de 4:1 a 1,5:1, de manera especialmente preferente en un intervalo de 3:1 a 1,5:1, de manera muy especialmente preferente en un intervalo de 2,5:1 a 1,5:1, en particular en un intervalo de 2,1:1 a 1,5:1, en cada caso con respecto al porcentaje de sólidos del al menos un aglutinante (A1) y del al menos un agente de reticulación (A2) en la composición de recubrimiento (A).

Composición de recubrimiento (A)

La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) es adecuada para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión, es decir es adecuada para aplicarse al menos en parte en forma de una capa de pintura electroforética por inmersión sobre la superficie de sustrato de un sustrato eléctricamente conductor. Preferentemente, toda la composición acuosa de recubrimiento (A) de acuerdo con la invención es depositable catódicamente.

Las composiciones acuosas de recubrimiento (A) de acuerdo con la invención contienen agua como diluyente líquido.

Por el término "acuoso" en relación con la composición de recubrimiento (A) se entienden preferentemente aquellas composiciones líquidas de recubrimiento (A) que contienen, como diluyente líquido, es decir como disolvente y/o agente de dispersión líquido, agua como componente principal. Opcionalmente, las composiciones de recubrimiento (A) pueden contener sin embargo al menos un disolvente orgánico en pequeños porcentajes. Como ejemplos de tales disolventes orgánicos se mencionan hidrocarburos heterocíclicos, alifáticos o aromáticos, alcoholes mono- o polihidroxilados, en particular metanol y/o etanol, éteres, ésteres, cetonas y amidas, tales como por ejemplo N-metilpirrolidona, N-etilpirrolidona, dimetilformamida, tolueno, xileno, butanol, etil- y butilglicol así como sus acetatos, dutilglicol, dietilenglicoldimetil éter, ciclohexanona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, acetona, isoforona o mezclas de los mismos. Preferentemente, el porcentaje de estos disolventes orgánicos asciende como máximo al 20,0 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo el 15,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente como máximo el 10,0 % en peso, en particular como máximo el 5,0 % en peso o como máximo el 4,0 % en peso o como máximo el 3,0 % en peso, aún más preferentemente como máximo el 2,5 % en peso o como máximo el 2,0 % en peso o como máximo el 1,5 % en peso, de manera sumamente preferente como máximo el 1,0 % en peso o como máximo el 0,5 % en peso, en cada caso con respecto al porcentaje total de los diluyentes líquidos contenidos en la composición de recubrimiento (A), es decir disolventes y/o agentes de dispersión líquidos.

Los porcentajes en % en peso de todos los componentes contenidos en la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A), es decir los porcentajes de (A1), agua, bismuto en una cantidad total de al menos 30 ppm, en particular en forma de (A3) y/o (A4), y (B) así como dado el caso (A2) y/o (A5) y/o (A6) y/o (A7) y/o (A8) así como disolventes orgánicos dado el caso presentes suman preferentemente el 100 % en peso, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A).

Preferentemente, la composición acuosa de recubrimiento (A) presenta un porcentaje de sólidos en el intervalo del 5 al 45 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 7,5 al 35 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 10 al 30 % en peso, aún más preferentemente en el intervalo del 12,5 al 25 % en peso o en el intervalo del 15 al 30 % en peso o en el intervalo del 15 al 25 % en peso, en particular del 17 al 22 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición acuosa de recubrimiento (A). Los métodos de determinación para la determinación del porcentaje de sólidos son conocidos por el experto en la materia.



Preferentemente, el porcentaje de sólidos se determina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3251 (fecha: 1/6/2008).

5 La composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención es preferentemente una dispersión o solución acuosa, preferentemente una dispersión acuosa.

10 La composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) presenta un valor de pH en un intervalo de 4,0 a 6,5. Preferentemente, la composición de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención presenta un valor de pH en el intervalo de 4,2 a 6,5, en particular en el intervalo de 4,4 a 6,5 o en el intervalo de 4,6 a 6,5, en particular preferentemente en el intervalo de 4,8 a 6,4, de manera sumamente preferente en el intervalo de 5,0 a 6,2 o de 5,2 a 6,0 o de 5,5 a 6,0. Métodos para el ajuste de los valores de pH en composiciones acuosas son conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, el ajuste del valor de pH deseado tiene lugar mediante adición de al menos un ácido, de manera especialmente preferente al menos un ácido inorgánico y/o al menos un ácido orgánico. Ácidos inorgánicos adecuados son por ejemplo ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y/o ácido nítrico. Un ácido orgánico adecuado es por ejemplo ácido propiónico, ácido láctico, ácido acético y/o ácido fórmico. Como alternativa o adicionalmente y además preferentemente puede emplearse también el al menos un componente (A5) dado el caso presente en la composición de recubrimiento (A) para el ajuste del valor de pH, siempre que este sea adecuado, es decir presente por ejemplo al menos un grupo funcional desprotonable tal como por ejemplo un grupo carboxilo y/o un grupo OH fenólico.

20 Cantidad total de bismuto y componentes (A3) y/o (A4)

25 La composición de recubrimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 30 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A).

30 Preferentemente, la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) asciende al menos a 50 ppm o al menos 100 ppm o al menos 150 ppm o al menos 175 ppm o al menos 200 ppm, de manera especialmente preferente al menos 300 ppm, de manera muy especialmente preferente al menos 500 o al menos 750 ppm, en particular al menos 1.000 ppm o al menos 1.500 ppm o al menos 2.000 ppm, en cada caso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A). A este respecto, la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) asciende preferentemente en cada caso a como máximo 20.000 ppm, de manera especialmente preferente como máximo 15.000 ppm, de manera muy especialmente preferente como máximo 10.000 ppm o como máximo 7.500 ppm, en particular como máximo 5.000 ppm o como máximo 4.000 ppm, en cada caso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A). Preferentemente, la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A), con respecto al peso total de la composición acuosa de recubrimiento (A) se encuentra en un intervalo de 30 ppm a 20.000 ppm, de manera especialmente preferente en un intervalo de 50 ppm a 15.000 ppm, de manera muy especialmente preferente en un intervalo de 100 ppm a 10.000 ppm, en particular preferentemente en un intervalo de 500 ppm a 10.000 ppm o en un intervalo de 500 a 20.000 ppm o en un intervalo de 1.000 ppm a 10.000 ppm o en un intervalo de 1.000 ppm a 5.000 ppm o en un intervalo de 500 ppm a 3.000 ppm.

40 Por el término "bismuto" en relación con la cantidad total de bismuto en la composición de recubrimiento (A) y en particular dado el caso el componente (A3) así como dado el caso (A4) se entienden en el sentido de la presente invención preferentemente átomos de bismuto dado el caso cargados tales como por ejemplo átomos de bismuto catiónicos cargados positivamente de diferente valencia. El bismuto puede encontrarse a este respecto en forma trivalente (Bi(III)), pero como alternativa o adicionalmente pueden encontrarse también en otros estados de oxidación. La cantidad de bismuto se calcula a este respecto en cada caso como metal bismuto. La cantidad de bismuto, calculada como metal, puede determinarse por medio del siguiente método (ICP-OES).

50 La cantidad total de bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) puede incluir a este respecto solo aquel bismuto que está presente en una forma (A3) que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A). La cantidad total de bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) puede incluir a este respecto como alternativa bismuto que está presente en una forma (A3) que se encuentra obdisuelta en la composición de recubrimiento (A) como en una forma (A4) que se encuentra no disuelta en la composición de recubrimiento (A).

55 Preferentemente, al menos una parte de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) se encuentra en una forma (A3) que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A). De manera especialmente preferente, el bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) se encuentra en una forma (A3) que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) y/o forma (A4) que se encuentra no disuelta.

60 Preferentemente, la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) es en cada caso la suma de (A3) y (A4). En otra forma de realización preferida, la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) corresponde a la cantidad de componente (A3).

65 Si la composición de recubrimiento (A) contiene además un componente (A5), entonces los componentes (A3) y (A5) se encuentran preferentemente en forma de un complejo y/o sal de los componentes (A3) y (A5) en la composición

de recubrimiento (A). Si la cantidad total de bismuto corresponde a la cantidad de componente (A3), entonces los al menos 30 ppm de bismuto, que se encuentran entonces en una forma disuelta en la composición de recubrimiento (A) como componente (A3), se encuentran preferentemente junto con el componente (A5) en forma de un compuesto de bismuto disuelto en la composición de recubrimiento (A), en particular en forma de al menos una sal disuelta y/o de un complejo de los componentes (A3) y (A5). Como alternativa y/o adicionalmente, el componente (A3) puede encontrarse por ejemplo también en forma de bismuto trivalente hidratado.

Preferentemente, como componente (A3) se encuentra al menos en parte bismuto trivalente. Este puede encontrarse hidratado y/o en forma de al menos una sal disuelta y/o de un complejo, en particular junto con (A5).

Por la expresión "en forma que se encuentra disuelta" en relación con el componente (A3) de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) se entiende preferentemente que el componente (A3) se encuentra en una forma disuelta en la composición acuosa de recubrimiento (A) en al menos el 95 % en moles o al menos el 97,5 % en moles, de manera especialmente preferente en al menos el 99 % en moles o en al menos el 99,5 % en moles, de manera muy especialmente preferente en al menos el 99,8 % en moles o en al menos el 99,9 % en moles, en particular en el 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de este componente (A3) en la composición de recubrimiento (A). El componente (A3) es por lo tanto preferentemente soluble en agua. Preferentemente, el componente (A3) al menos a una temperatura de la composición de recubrimiento (A) en un intervalo de 18 a 40 °C se encuentra en forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A).

Preferentemente, el componente (A3) puede obtenerse a partir de al menos un compuesto de bismuto seleccionado del grupo que consiste en óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, carbonatos, nitratos, nitratos básicos, salicilatos y salicilatos básicos del bismuto así como mezclas de los mismos. A este respecto, se hace reaccionar al menos un compuesto de bismuto de este tipo preferentemente en agua en presencia de al menos un agente complejante (A5) en parte con la obtención del componente (A3).

Preferentemente, para la preparación de la composición acuosa de recubrimiento (A) se hace reaccionar al menos un componente (A5) en forma de una solución acuosa con al menos un compuesto de bismuto seleccionado del grupo que consiste en óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, carbonatos, nitratos, nitratos básicos, salicilatos y salicilatos básicos del bismuto así como mezclas de los mismos obteniendo una solución o dispersión o suspensión acuosa, preferentemente solución, dado el caso tras filtración, del producto de reacción de (A5) y el compuesto de bismuto, y este producto de reacción preferentemente soluble en agua se emplea para la preparación de la composición de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención.

De manera especialmente preferente, para la preparación de la composición acuosa de recubrimiento (A) se hace reaccionar al menos un componente (A5) seleccionado del grupo que consiste en ácido láctico y ácido dimetilpropiónico en forma de una solución acuosa con al menos uno de los compuestos de bismuto mencionados anteriormente, preferentemente con óxido de bismuto(III), obteniendo una solución o dispersión o suspensión acuosa, preferentemente solución, dado el caso tras filtración, del producto de reacción de (A5) y el compuesto de bismuto y este producto de reacción preferentemente soluble en agua se emplea para la preparación de la composición de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención.

Si la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención contiene junto a (A3) además el componente (A4), entonces (A) contiene preferentemente una cantidad total de al menos 130 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), en la que de la misma

(A3) al menos 30 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A), y

(A4) al menos 100 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra no disuelta en la composición de recubrimiento (A).

Los al menos 100 ppm de bismuto, que se encuentran en una forma no disuelta en la composición de recubrimiento (A) como componente (A4), se encuentran preferentemente en forma de un compuesto de bismuto no disuelto en la composición de recubrimiento (A), en particular en forma de al menos una sal, hidróxido y/u óxido de bismuto no disuelto.

Preferentemente, el porcentaje del componente (A4) dentro de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A), es decir con respecto a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) en moles, asciende al menos al 10 % en moles, de manera especialmente preferente al menos el 20 % en moles o al menos el 30 % en moles, de manera muy especialmente preferente al menos el 40 % en moles o al menos el 50 % en moles o al menos el 60 % en moles o al menos el 70 % en moles. A este respecto, el porcentaje del componente (A4) dentro de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) asciende preferentemente en cada caso como máximo al 98 % en moles, de manera especialmente preferente como máximo el 97 % en moles o como máximo el 96 % en moles, de manera muy especialmente preferente como máximo el 95 % en moles.

Preferentemente, el porcentaje del componente (A4) en % en moles dentro de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) asciende a más que el porcentaje del componente (A3) en % en moles.

5 Por la expresión "en forma que se encuentra no disuelta" en relación con el componente (A4) de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) se entiende preferentemente que el componente (A4) se encuentra en una forma no disuelta en la composición acuosa de recubrimiento (A) en al menos el 95 % en moles o al menos el 97,5 % en moles, de manera especialmente preferente en al menos el 99 % en moles o en al menos el 99,5 % en moles, de manera muy especialmente preferente en al menos el 99,8 % en moles o en al menos el 99,9 % en moles, en particular en el 100 % en moles, con respecto a la cantidad total de este componente (A4) en la composición de recubrimiento (A). El componente (A4) es por lo tanto preferentemente insoluble en agua. Preferentemente, el  
10 componente (A4) al menos a una temperatura de la composición de recubrimiento (A) en un intervalo de 18 a 40 °C se encuentra en forma que se encuentra no disuelta en la composición de recubrimiento (A).

15 Preferentemente, el componente (A4) puede obtenerse a partir de al menos un compuesto de bismuto seleccionado del grupo que consiste en óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, carbonatos, nitratos básicos (subnitratos), salicilatos y salicilatos básicos (subsalicilatos) del bismuto así como mezclas de los mismos, de manera especialmente preferente puede obtenerse a partir de subnitrato de bismuto.

20 Preferentemente, la composición de recubrimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 130 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), en la que de la misma

(A3) al menos 130 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) o  
25 (A3) al menos 30 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) y (A4) al menos 100 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra no disuelta en la composición de recubrimiento (A).

30 Preferentemente, la composición de recubrimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 300 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), en la que de la misma

(A3) al menos 300 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) o  
35 (A3) al menos 100 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) y (A4) al menos 200 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra no disuelta en la composición de recubrimiento (A).

40 De manera especialmente preferente, la composición de recubrimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 400 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), en la que de la misma

(A3) al menos 400 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) o  
45 (A3) al menos 150 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) y (A4) al menos 250 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra no disuelta en la composición de recubrimiento (A).

50 De manera muy especialmente preferente, la composición de recubrimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 500 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), en la que de la misma

(A3) al menos 500 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) o  
55 (A3) al menos 200 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) y (A4) al menos 300 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra no disuelta en la composición de recubrimiento (A).

60 La composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) puede obtenerse preferentemente mediante

conversión al menos parcial, preferentemente completa, de al menos un compuesto de bismuto insoluble en agua, que se selecciona preferentemente del grupo que consiste en óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, carbonatos, nitratos, nitratos básicos, salicilatos y salicilatos básicos del bismuto así como mezclas de los mismos mediante reacción al menos en parte, preferentemente completa de este compuesto con al menos un agente complejante (A5) al menos bidentado adecuado para la complejación de bismuto en al menos un  
65

compuesto de bismuto soluble en agua (A3) en agua, dado el caso en presencia de al menos uno de los componentes (A6) a (A8) y/o (B), y dado el caso en presencia (A1) y/o (A2), obteniendo una mezcla que contiene al menos los componentes (A3) y (A5) así como dado el caso al menos uno de los componentes (A4) y/o (A6) a (A8) y/o dado el caso (A1) y/o (A2) y/o (B) de la composición de recubrimiento (A), y  
 5 dado el caso mezclar la mezcla así obtenida al menos con el componente (A1) y dado el caso el componente (A2), dado el caso en presencia de al menos uno de los componentes (A6) a (A8) y/o (B), obteniendo la composición de recubrimiento (A).

Preferentemente, el compuesto de bismuto insoluble en agua empleado es un constituyente de una pasta de pigmento, que contiene al menos un pigmento (A6), en particular cuando (A) contiene el componente (A4).

Si la cantidad total de bismuto en (A) corresponde a la cantidad de componente (A3), entonces para la preparación de la composición acuosa de recubrimiento (A) se hace reaccionar preferentemente al menos un componente (A5) en forma de una solución acuosa con al menos un compuesto de bismuto insoluble en agua, que se selecciona preferentemente del grupo que consiste en óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, carbonatos, nitratos, nitratos básicos, salicilatos y salicilatos básicos del bismuto así como mezclas de los mismos, y la solución acuosa contenida así obtenida (A3) del producto de reacción de (A5) y este compuesto de bismuto se mezcla al menos con el componente (A1) y dado el caso (A2) así como (B) y opcionalmente al menos uno de los componentes (A6) a (A8) obteniendo la composición acuosa de recubrimiento (A).

Componente opcional (A5)

La composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) contiene preferentemente al menos un agente complejante al menos bidentado adecuado para la complejación de bismuto como componente (A5), estando presente el al menos un agente complejante (A5) en la composición acuosa de recubrimiento (A) en un porcentaje de al menos el 5 % en moles, con respecto a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A).

A este respecto, el componente (A5) es adecuado tanto para la complejación de (A3) como de (A4). Preferentemente, el al menos un agente complejante (A5) es adecuado para la formación de sales y/o complejos con el componente (A<sup>·</sup>) contenido en la composición acuosa de recubrimiento (A3).

Como componente (A5) son adecuados en particular aquellos agentes complejantes, que pueden convertir, en agua, el bismuto una forma soluble (A3), preferentemente a temperaturas en el intervalo de 10 a 90 °C o en el intervalo de 20 a 80 °C, de manera especialmente preferente en el intervalo de 30 a 75 °C.

Preferentemente, el al menos un agente complejante (A5) está presente en la composición acuosa de recubrimiento (A) en un porcentaje de al menos el 7,5 % en moles o al menos el 10 % en moles, de manera especialmente preferente en un porcentaje de al menos el 15 % en moles o al menos el 20 % en moles, de manera muy especialmente preferente en un porcentaje de al menos el 30 % en moles o al menos el 40 % en moles, en particular en un porcentaje de al menos el 50 % en moles, en cada caso con respecto a la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A). La cantidad respectiva del agente complejante (A5) empleado de acuerdo con la invención depende a este respecto por ejemplo de la denticidad de (A5) y/o la fuerza complejante de (A5). El al menos un agente complejante (A5) está presente en la composición acuosa de recubrimiento (A) en cambio en un porcentaje tal que está garantizado que al menos 30 ppm y preferentemente al menos 100 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A).

El agente complejante (A5) no es preferentemente ningún componente aglutinante (A1) y tampoco se emplea en particular para la preparación del aglutinante (A1).

El agente complejante (A5) es al menos bidentado. Un experto en la materia conoce el término de la "denticidad". Por esto se entiende el número de posibles enlaces que pueden formarse por una molécula del agente complejante (A5) en el átomo que va a complejarse tal como en el átomo de bismuto y/o ion bismuto que va a complejarse. Preferentemente (A5) es bidentado, tridentado o tetridentado, en particular bidentado.

El agente complejante (A5) puede encontrarse como anión, por ejemplo como anión de un ácido mono- o policarboxílico orgánico.

Preferentemente, el agente complejante (A5) presenta al menos dos átomos donadores, es decir al menos dos átomos con al menos un par de electrones libres en la capa de valencia. Los átomos donadores preferidos se seleccionan del grupo que consiste en átomos de N, S y O, así como mezclas de los mismos. Se prefieren especialmente agentes complejantes (A5), que presentan al menos un átomo donador de oxígeno y al menos un átomo donador de nitrógeno o que presentan al menos dos átomos donadores de oxígeno. Se prefieren muy especialmente agentes complejantes (A5) que presentan al menos dos átomos donadores de oxígeno.

Si están presentes átomos donadores de O y/o S en el agente complejante (A5), entonces, preferentemente, cada uno de estos al menos dos átomos donadores está unido a otro átomo de soporte tal como un átomo de carbono, que no representa en sí un átomo donador. Si están presentes al menos dos átomos donadores de N en el agente complejante (A5), entonces cada uno de estos al menos dos átomos donadores de N puede unirse al mismo átomo de soporte, que no representa en sí un átomo donador, tal como por ejemplo en el caso de guanidina o urea.

Si están presentes átomos donadores de O y/o S en el agente complejante (A5) tal como por ejemplo al menos dos átomos donadores de O y cada uno de estos al menos dos átomos donadores está unido a otro átomo de soporte tal como un átomo de carbono, que no representa en sí un átomo donador, entonces estos al menos dos átomos de soporte pueden estar unidos directamente entre sí, es decir ser adyacentes, tal como es el caso por ejemplo del ácido oxálico, ácido láctico, bicina (N,N'-bis((2-hidroxi)etil)glicina), EDTA o  $\alpha$ -aminoácidos. Dos átomos donadores, los dos átomos de soporte unidos entre sí y el átomo y/o ion que va a complejarse, pueden entonces formar un anillo de cinco miembros. Los dos átomos de soporte pueden estar puenteados entre sí como alternativa también a través de un único átomo adicional, tal como es el caso por ejemplo del acetilacetato o con respecto a los átomos de fósforo como átomos de soporte en el ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico. Dos átomos donadores, los dos átomos de soporte, el átomo que puentea estos átomos de soporte y el átomo y/o ion que va a complejarse pueden formar entonces un anillo de seis miembros. Los al menos dos átomos de soporte pueden estar unidos entre sí asimismo a través de dos átomos adicionales, tal como es el caso por ejemplo del ácido maleico. Si entre los dos átomos que conectan los átomos de soporte entre sí existe un doble enlace, entonces los dos átomos de soporte tienen que estar situados en posición *cis* uno con respecto a otro, para permitir una formación de anillo de siete miembros con el átomo y/o ion que va a complejarse. Si dos átomos de soporte son parte de un sistema aromático o estos átomos de soporte están unidos entre sí a través de hasta dos átomos de soporte adicionales, entonces se prefieren las posiciones en el sistema aromático en posición 1,2 y 1,3, tal como por ejemplo en el caso del ácido gálico, de la tirona del ácido salicílico o del ácido ftálico. Además, los átomos donadores pueden ser en sí también parte de un sistema de anillo alifático o aromático, tal como por ejemplo en el caso de la 8-hidroxiquinolina.

Se prefieren muy especialmente agentes complejantes (A5) que presentan al menos dos átomos donadores de oxígeno. En este caso, al menos uno de los átomos donadores de oxígeno puede presentar una carga negativa, tal como por ejemplo en el caso de acetilacetato, o ser parte de un grupo ácido tal como por ejemplo de un grupo ácido carboxílico, grupo ácido fosfónico o grupo ácido sulfónico. Opcionalmente, también o como alternativa, el átomo de oxígeno del grupo ácido puede portar una carga negativa tal como en el caso de la desprotonación y formación de un grupo carboxilato, grupo fosfonato o sulfonato.

Si al menos un átomo donador es un átomo de N, entonces otro átomo donador es preferentemente un átomo de O, que porta una carga negativa, o es parte de un grupo ácido (ácido carboxílico, ácido fosfónico, ácido sulfónico, etc.).

Si (A5) presenta solamente átomos de N como átomos donadores, entonces este componente puede encontrarse también como anión tal como por ejemplo en el caso de los aniones 1,2- o 1,3-dioxima. Átomos de soporte preferidos en este caso son átomos de C. Los átomos de N como átomos donadores se encuentran preferentemente en forma de grupos amino primario, secundario o terciario o como grupos oxima.

Si (A5) presenta solamente átomos de S y/o átomos de O como átomos donadores, entonces son átomos de soporte preferidos en este caso átomos de C, átomos de S y átomos de P, en particular átomos de C. Los átomos de O como átomos donadores se encuentran preferentemente al menos proporcionalmente en forma aniónica (por ejemplo acetilacetato) o en forma de grupos carboxilato, grupos fosfonato o grupos sulfonato. Los átomos de S como átomos donadores se encuentran preferentemente en forma de tioles, tal como por ejemplo en la cisteína.

Preferentemente, el agente complejante (A5) se selecciona del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos orgánicos libres de nitrógeno preferentemente sustituidos al menos una vez con hidroxilo, ácidos policarboxílicos orgánicos libres de nitrógeno dado el caso sustituidos al menos una vez con hidroxilo, ácidos aminopolicarboxílicos dado el caso sustituidos al menos una vez con hidroxilo, ácidos aminomonopolicarboxílicos dado el caso sustituidos al menos una vez con hidroxilo, y ácidos sulfónicos, así como en cada caso sus aniones, y además preferentemente monoaminas dado el caso sustituidas al menos una vez con hidroxilo y poliaminas dado el caso sustituidas al menos una vez con hidroxilo, y compuestos químicos, que contienen al menos dos átomos donadores de O y no entran en los compuestos mencionados dentro de esta enumeración, tales como por ejemplo 8-hidroxiquinolina y acetilacetona.

Como agente complejante (A5) es adecuado por ejemplo al menos un ácido mono- o policarboxílico orgánico, que preferentemente no presenta ningún átomo de nitrógeno, y/o sus aniones.

Por la expresión "ácido policarboxílico" se entiende en el sentido de la presente invención preferentemente un ácido carboxílico que presenta dos o varios grupos carboxilo, por ejemplo 2, 3, 4, 5 o 6 grupos carboxilo. De manera especialmente preferente, el ácido policarboxílico presenta 2 o 3 grupos carboxilo. En el caso de los ácidos policarboxílicos con dos grupos carboxilo se trata de ácidos dicarboxílicos y en el caso de los ácidos policarboxílicos con tres grupos carboxilo se trata de ácidos tricarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos empleados de acuerdo con la invención pueden ser aromáticos, parcialmente aromáticos, cicloalifáticos, parcialmente alifáticos o alifáticos,

preferentemente pueden ser alifáticos. Preferentemente, los ácidos policarboxílicos empleados de acuerdo con la invención presentan de 2 a 64 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 2 a 36, en particular de 3 a 18 o de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de ácidos policarboxílicos son ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido múxico y ácido málico.

Por la expresión "ácido monocarboxílico" se entiende en el sentido de la presente invención preferentemente un ácido monocarboxílico preferentemente alifático, que presenta exactamente un grupo -C(=O)-OH. Preferentemente, los ácidos monocarboxílicos empleados de acuerdo con la invención presentan de 1 a 64 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 1 a 36, en particular de 2 a 18 o de 3 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, el ácido monocarboxílico presenta a este respecto al menos un grupo hidroxilo.

Si como agente complejante (A5) se emplea al menos un ácido mono- o policarboxílico orgánico, que preferentemente no presenta ningún átomo de nitrógeno, y/o sus aniones, entonces el al menos un ácido mono- o policarboxílico orgánico y/o sus aniones presenta preferentemente al menos un grupo carboxilo o grupo carboxilato, que está unido a un resto orgánico con 1-8 átomos de carbono, pudiendo estar sustituido el resto orgánico dado el caso con al menos uno, preferentemente al menos uno o al menos dos, sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en grupos hidroxilo, grupos éster y grupos éter.

Preferentemente, el ácido mono- o policarboxílico orgánico se selecciona del grupo que consiste en ácidos mono- y policarboxílicos y/o sus aniones, que en posición  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  con respecto a al menos un grupo carboxilo o grupo carboxilato, presentan uno o dos grupo(s) hidroxilo alcohólicos o grupo(s) éster o grupo(s) éter. Ejemplos de ácidos de este tipo son: ácido glicólico (ácido hidroxiacético), ácido láctico, ácido  $\gamma$ -hidroxipropiónico, ácido  $\alpha$ -metilolpropiónico, ácido  $\alpha,\alpha'$ -dimetilol-propiónico, ácido tartárico, ácido hidroxifenilacético, ácido málico, ácido cítrico y ácidos de azúcar tales como por ejemplo ácido glucónico y ácido múxico. Son asimismo adecuados ácidos carboxílicos cíclicos o aromáticos, cuando los grupos hidroxilo, éster o éter están dispuestos con respecto al grupo carboxilo de modo que se permite la formación de complejos. Ejemplos de ello son ácido salicílico, ácido gálico, ácido hidroxibenzoico y ácido 2,4-dihidroxibenzoico. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados con un grupo éter o grupo éster son ácido metoxiacético, éster metílico del ácido metoxiacético, éster propílico del ácido metoxiacético, ácido dimetoxi-acético, ácido etoxiacético, ácido propoxiacético, ácido butoxiacético, ácido 2-etoxi-2-metilpropanoico, ácido 3-etoxipropanoico, ácido butoxipropanoico y sus ésteres, ácido butoxibutírico y ácido  $\alpha$ - o  $\beta$ -metoxipropiónico. Ácidos carboxílicos ópticamente activos tales como ácido láctico pueden emplearse en la forma L, en la forma D o como racemato. Preferentemente se usan ácido láctico (en forma ópticamente activa, preferentemente como forma L, o como racemato) y/o ácido dimetilolpropiónico.

Sin embargo, también pueden emplearse ácidos mono- o policarboxílicos orgánicos y/o sus aniones como agente complejante (A5), que presentan átomos de nitrógeno, en particular ácidos aminomonocarboxílicos y/o ácidos aminopolicarboxílicos, y/o sus aniones.

Por la expresión "ácido aminopolicarboxílico" se entiende en el sentido de la presente invención preferentemente un ácido carboxílico que presenta dos o varios grupos carboxilo, por ejemplo 2, 3, 4, 5 o 6 grupos, y además al menos un grupo amino, por ejemplo al menos un grupo amino primario y/o secundario y/o terciario, en particular al menos uno o al menos dos grupos amino terciarios. Preferentemente, los ácidos aminopolicarboxílicos empleados de acuerdo con la invención presentan de 2 a 64 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 2 a 36, en particular de 3 a 18 o de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos de ácido aminopolicarboxílicos son ácido etilendiamintetraacético (EDTA), ácido dietilentriaminpentaacético (DTPA), ácido nitrilotriacético (NTA), ácido aspártico, ácido metilglicidindiacético (MGDA), ácido  $\beta$ -alanindiacético ( $\beta$ -ADA), imidosuccinato (IDS), iminodiacetato de hidroxietileno (HEIDA) y ácido N-(2-hidroxietil)-etilendiamin-N,N,N'-triacético (HEDTA).

Por la expresión "ácido aminomonocarboxílico" se entiende en el sentido de la presente invención preferentemente un ácido carboxílico que presenta exactamente un grupo carboxilo, y además al menos un grupo amino, por ejemplo al menos un grupo amino primario y/o secundario y/o terciario, en particular al menos uno o al menos dos grupos amino terciarios. Preferentemente, los ácidos aminomonocarboxílicos empleados de acuerdo con la invención presentan de 2 a 64 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 2 a 36, en particular de 3 a 18 o de 3 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, el ácido aminomonocarboxílico presenta a este respecto al menos un grupo hidroxilo. Un ejemplo de un ácido aminomonocarboxílico es bicina (N,N'-bis((2-hidroxietil)glicina). Otros ejemplos son glicina, alanina, lisina, cisteína, serina, treonina, asparagina,  $\beta$ -alanina, ácido 6-aminocaproico, leucina y dihidroxietilglicina (DHEG) así como ácido pantoténico.

Como agente complejante (A5) es adecuada por ejemplo además al menos una poliamina o monoamina.

Por el término "poliamina" se entiende en el sentido de la presente invención preferentemente un compuesto que presenta al menos dos grupos amino tales como grupos amino primarios o secundarios o terciarios. Los grupos amino pueden encontrarse también como grupos oxima. En conjunto, una poliamina puede presentar sin embargo preferentemente hasta 10 grupos amino inclusive, es decir, contener además de los al menos dos grupos amino aun hasta 8 grupos amino inclusive adicionales, es decir 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8, preferentemente hasta 5 grupos amino inclusive adicionales, tratándose preferentemente de grupos amino primarios o secundarios o terciarios.

Preferentemente, la poliamina es una diamina o triamina, de manera especialmente preferente una diamina. Preferentemente, las poliaminas empleadas de acuerdo con la invención presentan de 2 a 64 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 2 a 36, en particular de 3 a 18 o de 3 a 8 átomos de carbono. Al menos uno de los átomos de carbono está sustituido preferentemente con un grupo hidroxilo. Por lo tanto se prefieren especialmente hidroxialquilpoliaminas. Ejemplos de poliaminas son N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxietilendiamina (THEED), N,N,N',N'-tetrakis-2-hidroxipropilendiamina (Quadrol), guanidina, dietilentriamina y difenilcarbazida así como diacetildioxima.

Por el término "monoamina" se entiende en el sentido de la presente invención preferentemente una monoamina preferentemente alifática que presenta exactamente un grupo amino, tal como por ejemplo exactamente un grupo amino primario o secundario o en particular terciario. Preferentemente, las monoaminas empleadas de acuerdo con la invención presentan de 1 a 64 átomos de carbono, de manera especialmente preferente de 1 a 36, en particular de 2 a 18 o de 3 a 8 átomos de carbono. Preferentemente, la monoamina presenta a este respecto al menos un grupo hidroxilo. Un ejemplo de una monoamina es trisopropanolamina.

Como agente complejante (A5) es adecuado por ejemplo además al menos un ácido sulfónico. Ejemplos de ácidos sulfónicos adecuados son taurina, ácido 1,1,1-trifluorometanosulfónico, tirona y ácido amidosulfónico.

El porcentaje molar de dado el caso al menos un ácido aminopolicarboxílico contenido en la composición acuosa de recubrimiento (A), en particular de ácido aminopolicarboxílico empleado como componente (A5), es preferentemente al menos en un factor de 15 o 20, de manera especialmente preferente al menos de un factor de 30 o 40 o 50 o 60 o 70 o 80 o 90 o 100 o 1.000 menor que la cantidad total del bismuto en moles contenido en la composición acuosa de recubrimiento (A), preferentemente en cada caso con respecto al peso total de la composición acuosa (A). La presencia de tales ácidos puede llevar dado el caso a problemas en cuanto a la estabilidad en baño de inmersión y al tratamiento de aguas residuales mediante un enriquecimiento de estos compuestos en el baño de inmersión.

Otros componentes opcionales de la composición de recubrimiento (A)

La composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención puede contener además, función de la aplicación deseada, al menos un pigmento (A6).

Preferentemente, un pigmento (A6) de este tipo, contenido en la composición acuosa de recubrimiento (A) se selecciona del grupo que consiste en pigmentos colorantes y de relleno, orgánicos e inorgánicos.

El al menos un pigmento (A6) puede encontrarse a este respecto como constituyente de la solución o dispersión acuosa empleada para la preparación de la composición de recubrimiento (A), que contiene los componentes (A1) y dado el caso (A2).

Como alternativa, el al menos un pigmento (A6) puede incorporarse en la composición de recubrimiento (A) también en forma de una dispersión o solución acuosa adicional distinta de la misma empleada. Dentro de esta forma de realización, la dispersión o solución acuosa que contiene pigmento correspondiente puede contener además al menos un aglutinante. Preferentemente, una dispersión o solución de este tipo contiene además el componente (A4).

Ejemplos de pigmentos colorantes inorgánicos adecuados (A6) son pigmentos blancos tales como óxido de zinc, sulfuro de zinc, dióxido de titanio, óxido de antimonio o Lithopone; pigmentos negros tales como negro de humo, negro de hierro-manganeso o negro de espinela; pigmentos de color tales como verde cobalto o verde ultramar, azul cobalto, azul ultramar o azul manganeso, violeta ultramar o violeta cobalto y manganeso, rojo óxido de hierro, rojo de molibdato o rojo ultramar; marrón óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón; o amarillo óxido de hierro, amarillo de níquel-titanio, o vanadato de bismuto. Ejemplos de pigmentos colorantes orgánicos adecuados son pigmentos monoazo, pigmentos bisazo, pigmentos de antraquinona, pigmentos de benzimidazol, pigmentos de quinacridona, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de dicetopirrolpirrol, pigmentos de dioxazina, pigmentos de indantrona, pigmentos de isoindolina, pigmentos de isoindolinona, pigmentos de azometina, pigmentos de tioíndigo, pigmentos de complejos metálicos, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina. Ejemplos de pigmentos de relleno o materiales de relleno adecuados son creta, sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos tales como talco o caolín, ácidos silícicos, hidróxidos tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio o materiales de relleno orgánicos tales como fibras textiles, fibras de celulosa, fibras de polietileno o polvos de polímero; de manera complementaria se remite a Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, páginas 250 y siguientes, «Füllstoffe».

El contenido en pigmento en las composiciones acuosas de recubrimiento (A) puede variar en función del fin de uso y según la naturaleza de los pigmentos (A6). Preferentemente, el contenido se encuentra, en cada caso con respecto al peso total de la composición acuosa de recubrimiento (A) en el intervalo del 0,1 al 30 % en peso o en el intervalo del 0,5 al 20 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 1,0 al 15 % en peso, de manera muy especialmente preferente en el intervalo del 1,5 al 10 % en peso y en particular en el intervalo del 2,0 al 5,0 % en peso o en el intervalo del 2,0 al 4,0 % en peso o en el intervalo del 2,0 al 3,5 % en peso.

La composición de recubrimiento (A) puede contener, en función de la aplicación deseada uno o varios aditivos (A7) empleados habitualmente. Preferentemente, estos aditivos (A7) se seleccionan del grupo que consiste en humectantes, emulsionantes, que preferentemente no incluyen el componente (A8), agentes de dispersión, compuestos activos en superficie tales como tensioactivos, agentes de nivelación, solubilizantes, antiespumantes, adyuvantes de reología, antioxidantes, estabilizantes, preferentemente estabilizadores térmicos, estabilizadores de proceso y estabilizadores UV y/o fotoestabilizadores, catalizadores, materiales de relleno, ceras, flexibilizadores, plastificantes y mezclas de los aditivos mencionados anteriormente. El contenido en aditivos puede variar en gran medida en función del fin de uso. Preferentemente, el contenido se encuentra, con respecto al peso total de la composición acuosa de recubrimiento (A), en del 0,1 al 20,0 % en peso, preferentemente en del 0,1 al 15,0 % en peso, de manera especialmente preferente en del 0,1 al 10,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente en del 0,1 al 5,0 % en peso y en particular en del 0,1 al 2,5 % en peso.

El al menos un aditivo (A7) puede encontrarse a este respecto como constituyente de la solución o dispersión acuosa empleada para la preparación de la composición de recubrimiento (A), que contiene los componentes (A1) y dado el caso (A2).

Como alternativa, el al menos un aditivo (A7) puede incorporarse en la composición de recubrimiento (A) también en forma de una dispersión o solución acuosa adicional distinta de la misma empleada, por ejemplo dentro de una dispersión o solución acuosa que contiene al menos un pigmento (A6) y dado el caso además al menos un aglutinante y dado el caso contiene además (A4).

En una forma de realización preferida, la composición de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención es una miniemulsión depositable catódicamente, que comprende al menos un emulsionante catiónico (A8). El término "miniemulsión" es conocido por el experto en la materia, por ejemplo por I.M. Grabs et al., Macromol. Symp. 2009, 275-276, páginas 133-141. Una miniemulsión es por consiguiente una emulsión cuyas partículas presentan un tamaño de partícula medio en el intervalo de 5 a 500 nm. Métodos para la determinación del tamaño de partícula medio de partículas de este tipo son conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, una determinación de este tipo del tamaño de partícula medio tiene lugar por medio de dispersión de luz dinámica de acuerdo con la norma DIN ISO 13321 (fecha: 1/10/2004). Miniemulsiones de este tipo son conocidas por ejemplo por el documento WO 82/00148 A1. En el caso del al menos un emulsionante catiónico se trata preferentemente de un emulsionante que presenta un valor de HLB de  $\geq 8$ , que se determina preferentemente de acuerdo con el método de Griffin conocido por el experto en la materia. El emulsionante puede presentar grupos funcionales reactivos. Como grupos funcionales reactivos de este tipo se tienen en cuenta los mismos grupos funcionales reactivos que puede presentar también el aglutinante (A1). Preferentemente, el emulsionante presenta un grupo de cabeza hidrófilo que presenta preferentemente un átomo de nitrógeno cuaternario, al que están unidos cuatro restos orgánicos preferentemente alifáticos tales como por ejemplo restos orgánicos con 1-10 átomos de carbono, y un grupo de cola lipófilo. Al menos uno de estos restos orgánicos presenta a este respecto preferentemente un grupo hidroxilo.

Otros iones metálicos opcionales contenidos en (A)

El porcentaje molar de iones zirconio contenidos dado el caso en la composición acuosa de recubrimiento (A) es preferentemente al menos en un factor de 100, preferentemente al menos en un factor de 200, de manera muy especialmente preferente al menos en un factor de 300 o 400 o 500 o 600 o 700 o 800 o 900 o 1.000 menor que la cantidad total del bismuto en moles contenido en la composición acuosa de recubrimiento (A), preferentemente en cada caso con respecto al peso total de la composición acuosa (A). La composición de recubrimiento (A) no contiene en particular preferentemente ningún ion zirconio.

Habitualmente en composiciones de recubrimiento para la mejora de la protección contra la corrosión, los compuestos de zirconio empleados se emplean con frecuencia en forma de sales o ácidos, que contienen iones zirconio, en particular iones  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ . El uso de iones  $[\text{ZrF}_6]^{2-}$  de este tipo lleva, en el caso de presencia simultánea de iones bismuto, lleva sin embargo a la precipitación de fluoruro de bismuto. Por lo tanto, se evitará el uso de compuestos de zirconio en la composición de recubrimiento (A).

Preferentemente, además el porcentaje molar de iones contenidos dado el caso en la composición acuosa de recubrimiento (A) seleccionados del grupo que consiste en iones de metales de las tierras raras es al menos en un factor de 100, de manera muy especialmente preferente al menos en un factor de 200 o 300 o 400 o 500 o 600 o 700 o 800 o 900 o 1.000 menor que la cantidad total del bismuto en moles contenido en la composición acuosa de recubrimiento (A), preferentemente en cada caso con respecto al peso total de la composición acuosa (A). En particular, la composición de recubrimiento (A) no contiene ningún ion de metales de las tierras raras. La presencia de iones de este tipo lleva a un encarecimiento del procedimiento de acuerdo con la invención y dificulta el tratamiento de aguas residuales. Se prefieren aquellos iones de metales de las tierras raras seleccionados del grupo que consiste en iones de Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.



Partículas de óxido de aluminio (B)

Para la preparación de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) se emplea al menos el 0,01 % en peso de partículas de óxido de aluminio (B), con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A).  
 5 En el caso de las partículas de óxido de aluminio (B) se trata por lo tanto de óxido de aluminio.

Preferentemente, para la preparación de la composición de recubrimiento (A) se emplean partículas de óxido de aluminio (B) en una cantidad de al menos el 0,05 % en peso, de manera especialmente preferente de al menos el 0,1 % en peso o de al menos el 0,2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A). Preferentemente, la cantidad más alta de las partículas de óxido de aluminio (B) empleadas asciende a este respecto en cada caso al 8 % en peso, de manera especialmente preferente el 6 % en peso o el 5 % en peso, de manera muy especialmente preferente el 4 % en peso y en particular el 3 % en peso o el 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A).  
 10

Especialmente, para la preparación de la composición de recubrimiento (A) se emplean partículas de óxido de aluminio (B) en una cantidad en un intervalo del 0,01 % en peso al 3 % en peso o del 0,1 % en peso al 3 % en peso o del 0,2 al 3 % en peso o del 0,2 al 2 % en peso o del 0,4 al 2 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A).  
 15

Preferentemente, para la preparación de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención se emplea una suspensión o dispersión que contiene las partículas de óxido de aluminio (B). Como líquido portador son adecuados disolventes orgánicos y/o agua, en particular agua. Preferentemente, el porcentaje de sólidos de partículas de óxido de aluminio (B) en una suspensión o dispersión de este tipo, se encuentra en un intervalo del 30 al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 35 al 50 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de la suspensión o dispersión empleada.  
 20  
 25

Preferentemente, las partículas de óxido de aluminio (B) están presentes al menos en parte en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A). En una forma de realización preferida, las partículas de óxido de aluminio (B) están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) y/o en una forma que se encuentra no disuelta en la composición de recubrimiento (A).  
 30

Preferentemente, en el caso de las partículas de óxido de aluminio (B) empleadas se trata de nanopartículas de óxido de aluminio. Nanopartículas de óxido de aluminio (B) adecuadas se encuentran comercialmente disponibles por ejemplo de la empresa Byk con el nombre Nanobyk® 3600.  
 35

El experto en la materia conoce el término "nanopartículas". Preferentemente, en el sentido de la presente invención, por una nanopartícula se entiende una partícula que presenta un diámetro de partícula medio ( $D_{50}$ ), que es  $< 1 \mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente  $< 500 \text{ nm}$ . El experto en la materia conoce métodos para la determinación del diámetro de partícula medio. El diámetro de partícula medio se determina preferentemente por medio de dispersión de luz dinámica de acuerdo con la norma DIN ISO 13321 (fecha: 1/10/2004). Preferentemente, las nanopartículas de óxido de aluminio (B) presentan un diámetro de partícula medio  $D_{50}$  en un intervalo de 10 a 100 nm, de manera especialmente preferente en un intervalo de 20 a 90 nm, de manera muy especialmente preferente en un intervalo de 25 a 80 nm, en particular en un intervalo de 30 a 60 nm o de 30 a 50 nm.  
 40

Procedimiento para la preparación de la composición de recubrimiento (A)  
 45

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) caracterizado por que el procedimiento comprende al menos la etapa (0), en concreto  
 50

(0) conversión al menos parcial, preferentemente completa, de al menos un compuesto de bismuto insoluble en agua, de manera especialmente preferente de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxidos, óxidos básicos, hidróxidos, carbonatos, nitratos, nitratos básicos, salicilatos y salicilatos básicos del bismuto así como mezclas de los mismos, mediante reacción al menos en parte, preferentemente completa, de este compuesto con al menos un agente complejante (A5) al menos bidentado adecuado para la complejación de bismuto en al menos un compuesto de bismuto soluble en agua (A3) en agua, dado el caso en presencia de al menos uno de los componentes (A6) a (A8) y dado el caso (A1) y/o (A2) y/o (B), obteniendo una mezcla que contiene al menos los componentes (A3) y (A5), dado el caso (A4) así como dado el caso (A1) y/o (A2) y/o (B) y/o al menos uno de los componentes (A6) a (A8) de la composición de recubrimiento (A).  
 55  
 60

Preferentemente, el compuesto de bismuto insoluble en agua es un constituyente de una pasta de pigmento, que contiene al menos un pigmento (A6).  
 65

Opcionalmente, el procedimiento de acuerdo con la invención después de llevarse a cabo la etapa (0) comprende al menos una etapa adicional, en concreto,

mezclar la mezcla obtenida después de llevar a cabo la etapa (0) al menos con el componente (A1) y dado el caso el componente (A2) así como (B), dado el caso al menos uno de los componentes (A6) a (A8) obteniendo la composición de recubrimiento (A).

5 Preferentemente, la duración de la etapa (0) asciende al menos a 2 o al menos 4 o al menos 6 o al menos 8 o al menos 10 o al menos 12 o al menos 14 o al menos 16 o al menos 18 o al menos 20 o al menos 22 o al menos 24 horas. La etapa (0) se lleva a cabo preferentemente con agitación a una temperatura en el intervalo de 18 a 23°C. Todas las formas de realización preferidas descritas anteriormente en el presente documento en relación con la composición acuosa de recubrimiento (A) de acuerdo con la invención son también formas de realización preferidas de la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención en cuanto a su preparación.

Uso de la composición de recubrimiento (A)

15 Otro objeto de la presente invención es un uso de la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) o de la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada en el procedimiento de acuerdo con la invención para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión, para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión.

20 Todas las formas de realización preferidas descritas anteriormente en el presente documento en relación con la composición acuosa de recubrimiento (A) de acuerdo con la invención son también formas de realización preferidas de la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención en cuanto a su uso para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión.

25 Procedimiento para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con la composición de recubrimiento (A)

30 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión que comprende al menos una etapa (1),

(1) poner en contacto el sustrato eléctricamente conductor conectado como cátodo con la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A),

35 en particular cuando como sustrato se emplea un sustrato galvanizado al menos en parte tal como por ejemplo acero galvanizado al menos en parte.

40 En una forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión que comprende al menos una etapa (1),

(1) poner en contacto el sustrato eléctricamente conductor conectado como cátodo con la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A), llevándose a cabo la etapa (1) en al menos dos pasos (1a) y (1b) sucesivos, en concreto

45 (1a) a una tensión aplicada en un intervalo de 1 a 50 V, que se aplica preferentemente a lo largo de una duración de al menos 5 segundos, y

(1b) a una tensión aplicada en un intervalo de 50 a 400 V, con la condición de que la tensión aplicada en el paso (1b) sea al menos 10 V mayor que la tensión aplicada en el paso (1a),

50 Todas las formas de realización preferidas descritas anteriormente en el presente documento en relación con la composición acuosa de recubrimiento (A) de acuerdo con la invención son también formas de realización preferidas de la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención en cuanto a su uso en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión.

*Etapa (1)*

60 El procedimiento de acuerdo con la invención para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión comprende al menos una etapa (1), en concreto una puesta en contacto del sustrato eléctricamente conductor conectado como cátodo con la composición acuosa de recubrimiento (A).

65 Por la expresión "puesta en contacto" o "poner en contacto" en el sentido de la presente invención se entiende preferentemente una sumersión del sustrato que va a recubrirse al menos en parte con la composición de recubrimiento (A) en la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada, una pulverización o rociado del sustrato

que va a recubrirse al menos en parte con la composición de recubrimiento (A) o una laminación del sustrato que va a recubrirse al menos en parte con la composición de recubrimiento (A) sobre el sustrato. En particular, por la expresión "puesta en contacto" o "poner en contacto" en el sentido de la presente invención se entiende una sumersión del sustrato que va a recubrirse al menos en parte con la composición de recubrimiento (A) en la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada.

Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor empleado en y/o para la construcción de automóviles. El procedimiento puede tener lugar de manera continua en forma un recubrimiento de banda, tal como por ejemplo en el procedimiento Coil-Coating (revestimiento de banda en rollo o de manera discontinua).

Por medio de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar un recubrimiento al menos parcial del sustrato con la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) mediante una deposición cataforética de esta composición de recubrimiento sobre la superficie del sustrato.

La etapa (1) tiene lugar por medio de la aplicación de una tensión eléctrica entre el sustrato y al menos un contraelectrodo. La etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente en un baño de pintura de inmersión. El contraelectrodo puede estar situado a este respecto en el baño de pintura de inmersión. Como alternativa o adicionalmente, el contraelectrodo puede encontrarse separado también del baño de pintura de inmersión, por ejemplo a través de una membrana intercambiadora de aniones permeable a aniones. A este respecto pueden transformarse aniones que se forman durante el pintado por inmersión, desde la pintura a través de la membrana hasta el anolito, mediante lo cual puede regularse o mantenerse constante el valor de pH en el baño de pintura de inmersión. Preferentemente, el contraelectrodo se encuentra separado del baño de pintura de inmersión.

Preferentemente, en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar un recubrimiento completo del sustrato con la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) mediante una deposición cataforética completa sobre toda la superficie del sustrato.

Preferentemente, en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se introduce un sustrato que va a recubrirse al menos en parte al menos en parte, preferentemente por completo, en un baño de pintura de inmersión y en este baño de pintura de inmersión se lleva a cabo la etapa (1).

En la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se consigue un recubrimiento al menos parcial del sustrato mediante una deposición cataforética al menos parcial de la composición acuosa de recubrimiento (A). La composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) se deposita a este respecto como pintura electroforética por inmersión sobre la superficie de sustrato.

Preferentemente, la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) se pone en contacto con un ánodo eléctricamente conductor y con el sustrato eléctricamente conductor conectado como cátodo. Como alternativa, la composición acuosa de recubrimiento (A) no tiene que ponerse en contacto directamente con un ánodo eléctricamente conductor, por ejemplo cuando el ánodo se encuentra separado del baño de pintura de inmersión, por ejemplo a través de una membrana intercambiadora de aniones permeable a aniones.

Al pasar corriente eléctrica entre ánodo y cátodo, se deposita una película de pintura que se adhiere firmemente sobre el cátodo, es decir sobre el sustrato.

La etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de baño de inmersión en un intervalo de 20 a 45°C, aún más preferentemente en un intervalo de 22 a 42°C, de manera especialmente preferente en un intervalo de 24 a 41°C, de manera muy especialmente preferente en un intervalo de 26 a 40°C, en particular preferentemente en un intervalo de 27 a 39°C tal como por ejemplo en un intervalo de 28 a 38°C. En otra forma de realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa (1) se lleva a cabo a una temperatura de baño de inmersión de como máximo 40°C, aún más preferentemente de como máximo 38°C, de manera especialmente preferente de como máximo 35°C, de manera muy especialmente preferente de como máximo 34°C o de como máximo 33°C o de como máximo 32°C o de como máximo 31°C o de como máximo 30°C o de como máximo 29°C o de como máximo 28°C. En otra forma de realización preferida adicional del procedimiento de acuerdo con la invención, la etapa (1) se lleva a cabo a una temperatura de baño de inmersión  $\leq 32^\circ\text{C}$  tal como por ejemplo  $\leq 31^\circ\text{C}$  o  $\leq 30^\circ\text{C}$  o  $\leq 29^\circ\text{C}$  o  $\leq 28^\circ\text{C}$  o  $\leq 27^\circ\text{C}$  o  $\leq 26^\circ\text{C}$  o  $\leq 25^\circ\text{C}$  o  $\leq 24^\circ\text{C}$  o  $\leq 23^\circ\text{C}$ .

Preferentemente, la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se aplica de modo que la capa de pintura electroforética por inmersión resultante presente un grosor de capa seca en el intervalo de 5 a 40  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de 10 a 30  $\mu\text{m}$ , en particular preferentemente de 20 a 25  $\mu\text{m}$ .

Pasos (1a) y (1b) dentro de la etapa (1)

La etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo en al menos dos pasos sucesivos (1a) y (1b), en concreto

(1a) a una tensión aplicada en un intervalo de 1 a 50 V, que se aplica a lo largo de una duración de al menos 5 segundos, y

(1b) a una tensión aplicada en un intervalo de 50 a 400 V, con la condición de que la tensión aplicada en el paso (1b) sea al menos 10 V mayor que la tensión aplicada en el paso (1a).

Los pasos (1a) y (1b) dentro de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se llevan a cabo preferentemente dentro de un baño de pintura de inmersión empleado que contiene la composición de recubrimiento (A).

*Paso (1a)*

Durante la realización del paso (1a) se forma una capa enriquecida en bismuto correspondiente como una capa de deposición previa sobre el sustrato eléctricamente conductor, que puede detectarse y cuantificarse por ejemplo mediante análisis de fluorescencia de rayos X. El bismuto se encuentra a este respecto preferentemente en forma de bismuto(0) metálico, pero como alternativa o adicionalmente puede encontrarse también en forma trivalente y/o en otros estados de oxidación. Esta capa de deposición previa está en particular en su mayor parte libre de componentes (A1) y dado el caso (A2) y/o (A5) y/o (A6) contenidos en la composición de recubrimiento. La capa enriquecida en bismuto así formada ejerce preferentemente un efecto anticorrosión, que es tanto más marcado cuanto mayor es la deposición de capa de bismuto (en mg bismuto por m<sup>2</sup> de superficie). Se prefieren deposiciones de capa de al menos 10 o al menos 20 o al menos 30, de manera especialmente preferente al menos 40 o al menos 50 y en particular al menos 100 o al menos 180 mg de bismuto (calculado como metal) por m<sup>2</sup> de superficie.

Preferentemente, el paso (1a) se lleva a cabo a una tensión aplicada en un intervalo de 1 a 45 V o en un intervalo de 1 a 40 V o en un intervalo de 1 a 35 V o en un intervalo de 1 a 30 V o en un intervalo de 1 a 25 V o en un intervalo de 1 a 20 V o en un intervalo de 1 a 15 V o en un intervalo de 1 a 10 V o en un intervalo de 1 a 5 V. En otra forma de realización preferida adicional, el paso (1a) se lleva a cabo a una tensión aplicada en un intervalo de 2 a 45 V o en un intervalo de 2 a 40 V o en un intervalo de 2 a 35 V o en un intervalo de 2 a 30 V o en un intervalo de 3 a 25 V o en un intervalo de 3 a 20 V o en un intervalo de 3 a 15 V o en un intervalo de 3 a 10 V o en un intervalo de 3 a 6 V.

La tensión aplicada en el paso (1a) se aplica a lo largo de una duración de al menos 5 segundos, preferentemente de al menos 10 o al menos 15 o al menos 20 o al menos 25 o al menos 30 o al menos 40 o al menos 50 segundos, de manera especialmente preferente de al menos 60 o al menos 70 o al menos 80 o al menos 90 o al menos 100 segundos, de manera muy especialmente preferente de al menos 110 o al menos 120 segundos. Preferentemente, la duración asciende a este respecto como máximo a 300 segundos, de manera especialmente preferente como máximo 250 segundos y en particular como máximo 150 segundos. La duración designa a este respecto en cada caso el intervalo de tiempo durante el que la tensión correspondiente se mantiene durante la realización del paso (1a).

En una forma de realización preferida, la tensión aplicada en el paso (1a) se aplica a lo largo de una duración en un intervalo de al menos 5 a 500 segundos o de 5 a 500 segundos o de 10 a 500 segundos o de 10 a 300 segundos o de al menos 20 a 400 segundos o de al menos 30 a 300 segundos o de al menos 40 a 250 segundos o de al menos 50 a 200 segundos, de manera especialmente preferente en un intervalo de al menos 60 a 150 segundos o de al menos 70 a 140 segundos o de al menos 80 a 130 segundos.

El ajuste de una tensión en un intervalo de 1 a 50 V, que se aplica durante la realización del paso (1a) a lo largo de una duración de al menos 10 segundos, puede tener lugar de manera galvanostática (corriente regulada de manera constante). Como alternativa, este ajuste puede tener lugar sin embargo también de manera potencioestática (tensión regulada de manera constante), llevándose a cabo el paso (1a) a una corriente de deposición o en un intervalo de corriente de deposición, que corresponde a una tensión correspondiente en un intervalo de 1 a 50 V. Preferentemente, una corriente de deposición de este tipo se encuentra en un intervalo de 20 a 400 mA, de manera especialmente preferente en un intervalo de 30 a 300 mA o en un intervalo de 40 a 250 mA o en un intervalo de 50 a 220 mA, en particular en un intervalo de 55 a 200 mA. Preferentemente se emplean corrientes de deposición de este tipo dentro del paso (1a) cuando se usan sustratos que presentan una superficie en el intervalo de 300 a 500 cm<sup>2</sup>, en particular de 350 a 450 cm<sup>2</sup> o de 395 a 405 cm<sup>2</sup>.

Preferentemente, la densidad de corriente de deposición en el paso (1a) asciende al menos a 1 A/m<sup>2</sup>, de manera especialmente preferente al menos a 2 A/m<sup>2</sup> y en particular al menos a 3 A/m<sup>2</sup>, pero preferentemente en cada caso a no más de 20 A/m<sup>2</sup>, de manera especialmente preferente en cada caso a no más de 10 A/m<sup>2</sup>.

Preferentemente, la densidad de corriente de deposición o la corriente de deposición en paso (1a) se aplica a este respecto a lo largo de una duración de al menos 5 o al menos 10 segundos, preferentemente de al menos 15 o al

menos 20 o al menos 25 o al menos 30 o al menos 40 o al menos 50 segundos, de manera especialmente preferente de al menos 60 o al menos 70 o al menos 80 o al menos 90 o al menos 100 segundos, de manera muy especialmente preferente de al menos 110 o al menos 120 segundos. Preferentemente, la duración asciende a este respecto como máximo a 300 segundos, de manera especialmente preferente como máximo 250 segundos y en particular como máximo 150 segundos. En otra forma de realización preferida, la densidad de corriente de deposición aplicada en el paso (1a) o la corriente de deposición se aplica a lo largo de una duración en un intervalo de al menos 10 a 500 segundos o de al menos 20 a 400 segundos o de al menos 30 a 300 segundos o de al menos 40 a 250 segundos o de al menos 50 a 200 segundos, de manera especialmente preferente en un intervalo de al menos 60 a 150 segundos o de al menos 70 a 140 segundos o de al menos 80 a 130 segundos.

La tensión o la corriente de deposición o la densidad de corriente de deposición pueden mantenerse constante a este respecto durante la duración mencionada. La tensión o la corriente de deposición o la densidad de corriente de deposición puede adoptar como alternativa diferentes valores también durante la duración de deposición dentro del paso (1a) dentro de los valores mínimo y máximo indicados en el intervalo de 1 a 50 V, por ejemplo puede oscilar de un lado a otro o aumentar en forma de rampa o de forma escalonada desde la tensión de deposición mínima hasta la tensión de deposición máxima.

El ajuste de la tensión o de la corriente de deposición o la densidad de corriente de deposición durante la realización del paso (1a) puede tener lugar "de repente", es decir, por ejemplo mediante una conexión correspondiente a un rectificador, lo que requiere una cierta duración mínima requerida técnicamente para alcanzar la tensión nominal. El ajuste puede tener lugar, en cambio, también en forma de una rampa, es decir, de manera al menos aproximadamente continua y preferentemente lineal a lo largo de un periodo de tiempo seleccionable, por ejemplo de hasta 10, 20 30, 40, 50, 60, 120 o 300 segundos. Se prefiere una rampa de hasta 120 segundos, de manera especialmente preferente de hasta 60 segundos. A este respecto, es también posible un aumento de tensión en forma escalonada, manteniéndose a esta tensión en cada escalón de tensión preferentemente un cierto tiempo de parada, por ejemplo de 1, 5, 10 o 20 segundos. También es posible una combinación de rampas y escalones.

El ajuste de la tensión o de la corriente de deposición o de la densidad de corriente de deposición en paso (1a) puede regularse también en forma de pulsos, con tiempos sin corriente o con una tensión por debajo del valor mínimo entre dos pulsos. La duración de pulso puede encontrarse por ejemplo en el intervalo de 0,1 a 10 segundos. Como "periodo de tiempo" para la deposición, se considera entonces preferentemente la suma de las duraciones de tiempo, en las que la tensión de deposición se encuentra dentro de los valores más altos y más bajos mencionados durante la realización de la etapa (1a). Rampas y pulsos pueden también combinarse entre sí.

Preferentemente, el agente complejante (A5) se libera de nuevo durante la realización del paso (1a) al menos en parte, en particular por completo, dado que se deposita el componente (A3) complejado por (A5). Debido a la presencia del componente (A4) en la composición de recubrimiento (A), el agente complejante (A5) liberado puede usarse para convertir el componente (A4) al menos en parte en una forma disuelta en (A), es decir (A5) puede emplearse para la generación continua de (A3), para garantizar la presencia de un depósito correspondiente de (A3).

#### *Paso (1b)*

Durante la realización del paso (1b) se forma sobre la capa de deposición obtenida después del paso (1a) el verdadero recubrimiento de pintura de inmersión mediante deposición de los componentes de pintura de inmersión, en particular (A1) y dado el caso (A2) y/o (A5). Este recubrimiento contiene también bismuto, que pueden encontrarse en forma trivalente o como alternativa o adicionalmente en otros estados de oxidación. El bismuto puede funcionar como catalizador a este respecto en una etapa de endurecimiento o etapa de reticulación (6) opcional posterior del procedimiento de acuerdo con la invención. Por lo tanto, durante la preparación de la composición de recubrimiento (A) puede prescindirse preferentemente de la incorporación de un catalizador de este tipo.

Preferentemente, el paso (1b) se lleva a cabo a una tensión aplicada en un intervalo de 55 a 400 V o en un intervalo de 75 a 400 V o en un intervalo de 95 a 400 V o en un intervalo de 115 a 390 V o en un intervalo de 135 a 370 V o en un intervalo de 155 a 350 V o en un intervalo de 175 a 330 V o en un intervalo de 195 a 310 V o en un intervalo de 215 a 290 V.

Preferentemente, en el paso (1b) en un intervalo de tiempo en el intervalo de 0 a 300 segundos, tras finalizar la realización de paso (1a), se aplica una tensión en el intervalo de 50 a 400 V, preferentemente frente a un contraelectrodo inerte, sin embargo, con la condición de que esta tensión aplicada en el paso (1b) sea al menos 10 V mayor que la tensión aplicada previamente en el paso (1a). Preferentemente, esta tensión se mantiene dentro de la realización del paso (1b) durante un periodo de tiempo en el intervalo de 10 a 300 segundos, preferentemente en el intervalo de 30 a 240 segundos, en al menos un valor dentro del intervalo de tensión mencionado de 50 a 400 V en las condiciones mencionadas anteriormente.

La tensión aplicada en el paso (1b) se aplica preferentemente a lo largo de una duración de al menos 10 segundos o de al menos 15 o al menos 20 o al menos 25 o al menos 30 o al menos 40 o al menos 50 segundos, de manera especialmente preferente de al menos 60 o al menos 70 o al menos 80 o al menos 90 o al menos 100 segundos, de

manera muy especialmente preferente de al menos 110 o al menos 120 segundos. Preferentemente, la duración asciende a este respecto como máximo a 300 segundos, de manera especialmente preferente como máximo 250 segundos y en particular como máximo 150 segundos. La duración designa a este respecto en cada caso el intervalo de tiempo durante el que la tensión correspondiente se mantiene durante la realización del paso (1b).

En una forma de realización preferida, la tensión aplicada en el paso (1b) se aplica a lo largo de una duración en un intervalo de al menos 10 a 500 segundos o de al menos 20 a 400 segundos o de al menos 30 a 300 segundos o de al menos 40 a 250 segundos o de al menos 50 a 200 segundos, de manera especialmente preferente en un intervalo de al menos 60 a 150 segundos o de al menos 70 a 140 segundos o de al menos 80 a 130 segundos.

El aumento de tensión del paso (1a) al paso (1b) puede tener lugar "de repente", es decir, por ejemplo mediante una conexión correspondiente a un rectificador, lo que requiere una cierta duración mínima requerida técnicamente para alcanzar la tensión nominal. El aumento de tensión puede tener lugar, en cambio, también en forma de una rampa, es decir, de manera al menos aproximadamente a lo largo de un periodo de tiempo seleccionable, por ejemplo de hasta 10, 20, 30, 40, 50, 60, 120 o 300 segundos. Se prefiere una rampa de hasta 120 segundos, de manera especialmente preferente de hasta 60 segundos. Es también posible un aumento de tensión en forma escalonada, manteniéndose a esta tensión en cada escalón de tensión preferentemente un cierto tiempo de parada, por ejemplo de 1, 5, 10 o 20 segundos. También es posible una combinación de rampas y escalones.

La indicación de un periodo de tiempo, tal como por ejemplo de un periodo de tiempo en el intervalo de 10 a 300 segundos durante la aplicación de la tensión en el paso (1b) en un intervalo de 50 a 400 V puede significar que esta se mantiene constante durante el periodo de tiempo mencionado. La tensión puede adoptar como alternativa diferentes valores también durante la duración de deposición dentro del paso (1b) dentro de los valores mínimo y máximo indicados en el intervalo de 50 a 400 V, por ejemplo puede oscilar de un lado a otro o aumentar en forma de rampa o de forma escalonada desde la tensión de deposición mínima hasta la tensión de deposición máxima.

La tensión, es decir la tensión de deposición, en el paso (1b) puede regularse también en forma de pulsos, con tiempos sin corriente o con una tensión de deposición por debajo del valor mínimo entre dos pulsos. La duración de pulso puede encontrarse por ejemplo en el intervalo de 0,1 a 10 segundos. Como "periodo de tiempo" para la deposición, se considera entonces preferentemente la suma de las duraciones de tiempo, en las que la tensión de deposición se encuentra dentro de los valores más altos y más bajos mencionados durante la realización de la etapa (1b). Rampas y pulsos pueden también combinarse entre sí.

Otras etapas de procedimiento opcionales

Opcionalmente, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende asimismo una etapa (2), que sigue preferentemente a la etapa (1), que incluye, tal como se expuso anteriormente, dos pasos (1a) y (1b), en concreto

(2) una puesta en contacto del sustrato recubierto al menos en parte con la composición de recubrimiento (A) con una composición acuosa de sol-gel antes de un endurecimiento de la composición de recubrimiento (A) depositada.

El experto en la materia conoce las expresiones "composición de sol-gel", "sol-gel" así como la preparación de composiciones de sol-gel y sol-geles, por ejemplo por D. Wang et al., *Progress in Organic Coatings* 2009, 64, 327-338 o S. Zheng et al., *J. Sol-Gel. Sci. Technol.* 2010, 54, 174-187.

Por una "composición sol-gel" acuosa en el sentido de la presente invención se entiende preferentemente una composición acuosa, para cuya preparación se hace reaccionar al menos un compuesto de partida, que presenta al menos un átomo de metal y/o átomo de semimetal tal como por ejemplo  $M^1$  y/o  $M^2$  y al menos dos grupos hidrolizables tales como por ejemplo dos grupos hidrolizables  $X^1$ , y que presenta dado el caso asimismo al menos un resto orgánico no hidrolizable tal como por ejemplo  $R^1$ , con agua con hidrólisis y condensación. Los al menos dos grupos hidrolizables están unidos en cada caso por medio de un enlace simple, a este respecto, preferentemente en cada caso directamente al al menos un átomo de metal y/o al menos un átomo de semimetal contenido en el al menos un compuesto de partida. Debido a la presencia del resto orgánico no hidrolizable, tal como por ejemplo  $R^1$ , una composición de sol-gel empleada de acuerdo con la invención de este tipo puede denominarse también "composición de sol-gel híbrida".

Preferentemente, la composición acuosa de sol-gel empleada de acuerdo con la invención en la etapa (2) opcional, puede obtenerse mediante reacción

de al menos un compuesto  $Si(X^1)_3(R^1)$ ,

en el que  $R^1$  representa en el mismo un resto orgánico no hidrolizable que presenta al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos epóxido, y grupos que presentan un doble enlace etilénicamente insaturado,

en particular de al menos un compuesto  $\text{Si}(\text{X}^1)_3(\text{R}^1)$ , en el que  $\text{R}^1$  representa en el mismo un resto orgánico no hidrolizable que presenta al menos un grupo epóxido como un grupo funcional reactivo, y en el que  $\text{X}^1$  representa un grupo hidrolizable tal como por ejemplo un grupo O-alquilo  $\text{C}_{1-6}$  y además

5 dado el caso de al menos un compuesto adicional  $\text{Si}(\text{X}^1)_3(\text{R}^1)$ , en el que  $\text{R}^1$  representa en el mismo un resto orgánico no hidrolizable que presenta al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que consiste en grupos amino primarios y grupos amino secundarios, y en el que  $\text{X}^1$  representa un grupo hidrolizable tal como por ejemplo un grupo O-alquilo  $\text{C}_{1-6}$ ,

10 y dado el caso de al menos un compuesto  $\text{Si}(\text{X}^1)_4$ , en el que  $\text{X}^1$  representa un grupo hidrolizable tal como por ejemplo un grupo O-alquilo  $\text{C}_{1-6}$ ,

y dado el caso de al menos un compuesto  $\text{Si}(\text{X}^1)_3(\text{R}^1)$ ,

15 en el que  $\text{R}^1$  representa en el mismo un resto orgánico no hidrolizable que presenta grupo funcional reactivo tal como por ejemplo un resto alquilo  $\text{C}_{1-10}$ , y en el que  $\text{X}^1$  representa un grupo hidrolizable tal como por ejemplo un grupo O-alquilo  $\text{C}_{1-6}$ ,

20 y dado el caso de al menos un compuesto  $\text{Zr}(\text{X}^1)_4$ , en el que  $\text{X}^1$  representa un grupo hidrolizable tal como por ejemplo un grupo alquilo O- $\text{C}_{1-6}$ ,

con agua.

25 Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende asimismo una etapa (3), que sigue preferentemente a la etapa (1) o a la etapa (2), en concreto un

(3) lavado del sustrato recubierto al menos en parte con la composición acuosa de recubrimiento (A) que puede obtenerse después de la etapa (1) o etapa (2), con agua y/o con ultrafiltrado.

30 El término "ultrafiltrado" o "ultrafiltración" en particular en relación con la pintura electroforética por inmersión es conocido por el experto en la materia y se define por ejemplo en Römpp Lexikon, Lacke y Druckfarben, Georg Thieme Verlag 1998.

35 La realización de la etapa (3) permite la recirculación al baño de pintura de inmersión de constituyentes, que se encuentran en exceso después de la etapa (1) sobre el sustrato recubierto al menos en parte, de la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender asimismo una etapa (4) opcional, que sigue preferentemente a la etapa (1) o (2) o (3), en concreto una etapa (4)

(4) poner en contacto el sustrato recubierto al menos en parte con la composición acuosa de recubrimiento (A) que puede obtenerse después de la etapa (1) o etapa (2) o etapa (3), con agua y/o ultrafiltrado, preferentemente a lo largo de una duración de 30 segundos hasta una hora, de manera especialmente preferente a lo largo de una duración de 30 segundos hasta 30 minutos.

45 El procedimiento de acuerdo con la invención puede comprender asimismo una etapa (4a) opcional, que sigue preferentemente a la etapa (1), en particular al paso (1b), o (2) o (3) o (4), en concreto una etapa (4a),

50 (4a) poner en contacto el sustrato recubierto al menos en parte con la composición acuosa de recubrimiento (A) que puede obtenerse después de la etapa (1) o etapa (2) o etapa (3) o etapa (4), con una solución o dispersión acuosa, preferentemente una solución acuosa, de al menos un catalizador de reticulación (V), preferentemente de al menos un catalizador de reticulación (V), que es adecuado para la reticulación de los grupos funcionales reactivos del aglutinante (A1), en particular de una resina polimérica a base de acrilato y/o de una resina polimérica a base de epóxido empleada como aglutinante (A1).

55 Preferentemente, la solución acuosa del al menos un catalizador de reticulación (V) es una solución acuosa de un compuesto de bismuto tal como por ejemplo una solución acuosa que contiene un compuesto que presenta bismuto trivalente. Preferentemente, en el sustrato eléctricamente conductor empleado, durante la realización de la etapa (4a) opcional, se aplica una tensión catódica frente a un ánodo, de manera especialmente preferente en un intervalo de 4 V a 100 V. La realización de la etapa (4a) permite una reticulación eficiente para el caso de que quede atrás una cantidad demasiado pequeña del componente (A3) en la composición de recubrimiento después de llevarse a cabo el paso (1a) de la etapa (1), para depositarse en el paso (1b).

60 En una forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende asimismo al menos una etapa (5), que sigue preferentemente a la etapa (1) y/o (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a), pero preferentemente se lleva a cabo aun antes de una etapa (6) opcional, en concreto la

(5) aplicación de al menos una capa de pintura adicional sobre el sustrato recubierto al menos en parte con la composición acuosa de recubrimiento (A) empleada de acuerdo con la invención que puede obtenerse después de la etapa (1) y/o (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a).

5 Por medio de la etapa (5) pueden aplicarse una o varias capas de pintura adicionales sobre el sustrato que puede obtenerse después de la etapa (1) y/o (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a) y recubierto al menos en con la composición de recubrimiento (A). Si han de aplicarse varias capas, puede repetirse correspondientemente con frecuencia la etapa (5). Ejemplos de capas de pintura que van a aplicarse adicionales son por ejemplo capas de pintura de base, capas de relleno y/o capas de pintura de cubrición de una capa o de varias capas. A este respecto, la composición acuosa de recubrimiento (A) aplicada de acuerdo con la etapa (1), dado el caso después de haberse sometido a un lavado posterior con una composición acuosa de sol-gel composición de acuerdo con la etapa (2) y/o a un lavado opcional con agua y/o ultrafiltrado (de acuerdo con la etapa (3)), y/o después de llevarse a cabo la etapa (4) y/o (4a), puede endurecerse, teniendo lugar este endurecimiento tal como se describe a continuación de acuerdo con una etapa (6), antes de aplicarse una capa adicional tal como una capa de laca de base, capa de relleno y/o una capa de pintura de cubrición de una capa o de varias capas. Como alternativa, en cambio, la composición acuosa de recubrimiento (A) aplicada de acuerdo con la etapa (1), dado el caso después de haberse sometido a un lavado posterior con una composición acuosa de sol-gel composición de acuerdo con la etapa (2) y/o a un lavado opcional con agua y/o ultrafiltrado (de acuerdo con la etapa (3)), y/o después de llevarse a cabo la etapa (4) y/o (4a), no puede endurecerse, sino que, en primer lugar puede aplicarse una capa adicional tal como una capa de laca de base, capa de relleno y/o una capa de pintura de cubrición de una capa o de varias capas (procedimiento húmedo en húmedo). Después de aplicarse esta(s) capa(s) adicional(es), se endurece en este caso el sistema completo así obtenido, pudiendo tener lugar este endurecimiento tal como se describe a continuación de acuerdo con una etapa (6).

En una forma de realización preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención comprende asimismo al menos una etapa (6), en concreto un

(6) endurecimiento de la composición acuosa de recubrimiento (A) aplicada al menos en parte sobre el sustrato después de la etapa (1) y/o dado el caso (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a) o del recubrimiento aplicado al menos en parte sobre el sustrato después de la etapa (1) y/o dado el caso (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a) y/o (5).

La etapa (6) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferentemente por medio de secado al horno después de la etapa (1) o dado el caso (2) o dado el caso solo después de al menos una etapa (5) adicional.

La etapa (6) tiene lugar preferentemente en un horno. El endurecimiento tiene lugar a este respecto preferentemente a una temperatura de sustrato en el intervalo de 140°C a 200°C, de manera especialmente preferente en un intervalo de 150°C a 190°C, de manera muy especialmente preferente en un intervalo de 160°C a 180°C. La etapa (6) tiene lugar preferentemente a lo largo de una duración de al menos 2 minutos a 2 horas, de manera especialmente preferente a lo largo de una duración de al menos 5 minutos a 1 hora, de manera muy especialmente preferente a lo largo de una duración de al menos 10 minutos a 30 minutos.

Sustrato recubierto al menos en parte

Otro objeto de la presente invención es un sustrato eléctricamente conductor recubierto al menos en parte con la composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención (A) o un sustrato eléctricamente conductor recubierto al menos en parte, que puede obtenerse por medio del procedimiento de acuerdo con la invención para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión.

Otro objeto de la presente invención es un objeto, preferentemente metálico, o elemento constructivo, preferentemente metálico, producido a partir de al menos un sustrato.

Tales objetos pueden ser por ejemplo bandas de metal. Tales elementos constructivos pueden ser por ejemplo carrocerías y sus partes de automóviles, tales como automóviles, camiones, motocicletas y autobuses, y elementos constructivos de productos electrodomésticos o también elementos constructivos del sector de los revestimientos de aparatos, revestimientos de fachadas, revestimientos de techos o perfiles de ventanas.

#### Métodos de determinación

##### *1. Ensayo de cambio climático VDA según VDA 621-415*

Este ensayo de cambio climático sirve para la determinación de la resistencia a la corrosión de un recubrimiento sobre un sustrato. El ensayo de cambio climático VDA se lleva a cabo para el sustrato de acero laminado en frío (CRS) recubierto correspondientemente. El ensayo de cambio climático se lleva a cabo a este respecto en 10 ciclos mencionados. Un ciclo se compone a este respecto de, en total, 168 horas (1 semana) y comprende



- a) 24 horas de un ensayo en niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS (fecha: 1/9/2012),  
 b) seguido de 8 horas de un almacenamiento inclusive precalentamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, Procedimiento AHT,  
 c) seguido de 16 horas de un almacenamiento inclusive enfriamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, Procedimiento AHT,  
 d) repetir 3 veces b) y c) (es decir, en total 72 horas), y  
 e) 48 horas de un almacenamiento inclusive enfriamiento cámara climática ventilada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, Procedimiento AHT.

Si el recubrimiento secado al horno en cada caso de las muestras que van a examinarse, se ranura aun antes de la realización del ensayo de cambio climático con corte a tope hasta el sustrato, entonces las muestras pueden examinarse en cuanto a su corrosión y desprendimiento en la rendija de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 (fecha 1/3/2013), dado que el sustrato, durante la realización del ensayo de cambio climático, se corroe a lo largo de la línea de la rendija. Mediante el proceso de corrosión avanzado se infiltra el recubrimiento durante el ensayo con mayor o menor intensidad. La corrosión y el desprendimiento (en cada caso en [mm]) son una medida de la resistencia del recubrimiento.

## 2. Ensayo de cambio climático PV 210

El ensayo de cambio climático PV 210 sirve para la determinación de la resistencia a la corrosión de un recubrimiento sobre un sustrato. El ensayo de cambio climático se lleva a cabo para el sustrato eléctricamente conductor de acero laminado en frío (CRS), recubierto con el procedimiento de acuerdo con la invención o con un procedimiento comparativo. El ensayo de cambio climático se lleva a cabo a este respecto en 30 ciclos mencionados. Un ciclo (24 horas) se compone a este respecto de 4 horas de un ensayo en niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS (fecha: 1/9/2012), 4 horas de un almacenamiento inclusive enfriamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005 (Procedimiento AHT) y 16 horas de un almacenamiento inclusive precalentamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, Procedimiento AHT a  $40\pm 3^{\circ}\text{C}$  y una humedad del aire del 100%. Después de 5 ciclos tiene lugar en cada caso un descanso de 48 horas inclusive enfriamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, Procedimiento AHT. 30 ciclos corresponden por lo tanto a una duración de, en total 42 días.

Si el recubrimiento secado al horno en cada caso de las muestras que van a examinarse, se ranura aun antes de la realización del ensayo de cambio climático con corte a tope hasta el sustrato, entonces las muestras pueden examinarse en cuanto a su corrosión y desprendimiento en la rendija de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 (fecha 1/3/2013), dado que el sustrato, durante la realización del ensayo de cambio climático, se corroe a lo largo de la línea de la rendija. Mediante el proceso de corrosión avanzado se infiltra el recubrimiento durante el ensayo con mayor o menor intensidad. La corrosión y el desprendimiento (en cada caso en [mm]) son una medida de la resistencia del recubrimiento.

## 3. Análisis de fluorescencia de rayos X (RFA) para la determinación del peso de capa

El peso de capa (en mg por  $\text{m}^2$  de superficie) del recubrimiento que va examinarse se determina por medio del análisis de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (RFA) según la norma DIN 51001 (fecha: agosto de 2003). De esta manera puede determinarse por ejemplo el contenido en bismuto o la deposición de capa de bismuto de un recubrimiento tal como por ejemplo del recubrimiento obtenido después del paso (1a) de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención. De manera análoga, puede determinarse también el contenido respectivo en otros elementos, tales como, por ejemplo, zirconio. Las señales obtenidas durante la realización del análisis de fluorescencia de rayos X se corrigen con respecto a un fondo medido por separado de una muestra de referencia no recubierta. Se determinan recuentos brutos (en kCounts por segundo) en cada caso de los elementos que van a determinarse tales como bismuto. De los recuentos brutos respectivos determinados de este modo de la muestra respectiva se restan los recuentos brutos de los elementos respectivos de una muestra de referencia (sustrato no recubierto) y de este modo se obtienen los recuentos netos de los elementos que van a determinarse. Estos se convierten en pesos de capa ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) por medio de una función de transferencia específica de elemento (obtenida a partir de una medición de calibración). Si se aplican varias capas, entonces, después de cada aplicación se determina el peso de capa respectivo. En una capa siguiente, figura entonces como referencia en cada caso el recuento bruto de la capa precedente. Por medio de este método de determinación tiene lugar la determinación del contenido en bismuto del recubrimiento obtenido después del paso (1a) de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención.

## 4. Espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) para la determinación de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A),

En contenido en determinados elementos de una muestra que va a examinarse, tal como por ejemplo el contenido en bismuto, se determina por medio de espectrometría de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11885 (fecha: septiembre de 2009). Para ello se extrae una muestra de la composición de recubrimiento (A) o de una composición comparativa y se lleva a cabo una digestión

por microondas de esta muestra: en este caso se pesa una muestra de la composición de recubrimiento (A) o de una composición comparativa y se retiran los constituyentes volátiles de esta muestra mediante calentamiento con un aumento de temperatura lineal desde 18°C hasta 130°C en el plazo de una hora. A una cantidad de hasta 0,5 g de esta muestra así obtenida se añade una mezcla 1:1 de ácido nítrico (al 65%) y ácido sulfúrico (al 96%) (en cada caso 5 ml de cada uno de los ácidos mencionados) y entonces se lleva a cabo una digestión por microondas con un aparato de la empresa Berghof (aparato Speedwave IV). Durante la digestión se calienta la mezcla de muestra en el plazo de 20 a 30 minutos hasta una temperatura de 250°C y se mantiene esta temperatura durante 10 minutos. Después de la digestión, la mezcla de muestra restante será una solución clara sin porcentaje de sólidos. Por medio de ICP-OES de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11885 se determina entonces el contenido total en bismuto de la muestra. Este se excita térmicamente en un plasma de argón generado mediante un campo de alta frecuencia y la luz emitida debido a las transiciones electrónicas como línea espectral de la longitud de onda correspondiente se analiza visualmente y con un sistema óptico. A este respecto existe una relación lineal entre la intensidad de la luz emitida y la concentración del elemento correspondiente, tal como bismuto. Antes de la realización se llevan a cabo, por medio de patrones de elementos conocidos (patrones de referencia), las mediciones de calibración en función de la muestra respectiva que va a examinarse. Por medio de estas calibraciones pueden determinarse concentraciones de soluciones desconocidas tales como la concentración de la cantidad de bismuto en la muestra.

Para la determinación separada del porcentaje del bismuto que se encuentra disuelto en la composición respectiva, es decir por ejemplo la cantidad de (A3), se emplea como muestra una muestra del ultrafiltrado. La ultrafiltración se lleva a cabo a este respecto durante la duración de una hora (ultrafiltración en circuito; membrana de ultrafiltración: Nadir, PVDF, RM-UV 150T) y se extrae una muestra del permeado o ultrafiltrado. Por medio de ICP-OES de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11885 se determina entonces el contenido en (A3) de esta muestra. A este respecto se supone que el componente (A3) que se encuentra en forma disuelta en (A) se convierte por completo en ultrafiltrado. Si de la cantidad total de bismuto determinada previamente se resta el porcentaje de (A3), que se determina tal como se explicó anteriormente, entonces resulta el porcentaje de componente (A4) presente en la muestra examinada.

Los ejemplos a continuación sirven para la explicación de la invención, sin embargo no han de exponerse de forma limitativa.

Siempre que no se mencione lo contrario, los datos siguientes en porcentajes son en cada caso porcentajes en peso.

Ejemplos y ejemplos comparativos

1. Preparación de composiciones acuosas de recubrimiento de acuerdo con la invención y una composición de recubrimiento comparativa V1

*Composición de recubrimiento comparativa V1*

Una dispersión acuosa de un aglutinante y de un agente de reticulación (producto comercialmente disponible CathoGuard® 520 de la empresa BASF con un contenido en sólidos del 37,5 % en peso) se mezcla con porcentajes de agua desionizada a temperatura ambiente (18-23°C) para dar una mezcla M1. A esta mezcla M1 se añaden una pasta de pigmento (producto comercialmente disponible CathoGuard® 520 de la empresa BASF con un contenido en sólidos del 65,0 % en peso) y un compuesto que contiene bismuto(III) soluble en agua y la mezcla resultante se mezcla con agitación a temperatura ambiente (18-23°C) obteniendo una mezcla M2. Después de agitación adicional a lo largo de una duración de 24 h a temperatura ambiente (18-23°C) se obtiene de este modo la composición de recubrimiento comparativa (V1). La pasta de pigmento empleada para la preparación de V1 CathoGuard® 520 de la empresa BASF contiene subnitrito de bismuto. La preparación de pastas de pigmento de este tipo es conocida por el experto en la materia por ejemplo por el documento DE 10 2008 016 220 A1 (página 7, Tabla 1, variante B). Como compuesto que contiene bismuto(III) soluble en agua se emplea lactato de bismuto L-(+) (Bi1) con un contenido en bismuto del 11,9 % en peso.

La preparación de Bi1 tiene lugar a este respecto tal como se describe a continuación: Se dispone previamente una mezcla de ácido láctico L-(+) (al 88 % en peso) (613,64 g) y agua desionizada (1314,00 g) y se calienta a 70°C con agitación. Se agregan 155,30 g de óxido bismuto(III) a esta mezcla, pudiendo aumentar la temperatura de la mezcla resultante hasta 80°C. Después de una hora se agregan 155,30 g de óxido de bismuto(III) adicionales a esta mezcla, pudiendo aumentar la temperatura de la mezcla resultante a su vez hasta 80°C. Después de una hora más se agregan 155,30 g de óxido de bismuto(III) adicionales a esta mezcla y la mezcla resultante se agita durante 3 horas más. Entonces tiene lugar una adición de 1003 g de agua desionizada con agitación. Opcionalmente se enfría la mezcla resultante después de esta duración de tiempo hasta una temperatura en el intervalo de 30 a 40°C, siempre que esta temperatura no se haya ya alcanzado. A continuación se filtra la mezcla de reacción (filtro de lecho profundo T1000) y el filtrado se emplea como Bi1.

Composiciones de recubrimiento Z1 y Z2

5 La preparación de las composiciones de recubrimiento Z1 y Z2 de acuerdo con la invención tiene lugar de manera análoga a la preparación de la composición de recubrimiento comparativa V1 con la diferencia de que a la mezcla M2 se añade en cada caso adicionalmente una cantidad en cada caso diferente de nanopartículas de óxido de aluminio. Como nanopartículas de óxido de aluminio se emplea el producto comercialmente disponible Nanobyk® 3600 de la empresa Byk.

10 La Tabla 1 indica una visión de conjunto sobre las composiciones acuosas de recubrimiento Z1 y Z2 de acuerdo con la invención así obtenidas y sobre la composición acuosa de recubrimiento comparativa V1:

Tabla 1

Ejemplos Z1 y Z2 así como ejemplo comparativo V1	Z1	Z2	V1
CathoGuard® 520 / % en peso	42,60	42,60	42,60
Bi1 / % en peso	1,34	1,34	1,34
Nanobyk® 3600 / % en peso	1,00	2,00	-
Agua desionizada / % en peso	49,94	49,94	49,94
Pasta de pigmento CathoGuard® 520 / % en peso	6,12	6,12	6,12

15 2. Preparación de sustratos eléctricamente conductores recubiertos por medio de una de las composiciones acuosas de recubrimiento Z1 o Z2 de acuerdo con la invención o la composición de recubrimiento comparativa V1

20 Las composiciones acuosas de recubrimiento Z1 y Z2 o la composición de recubrimiento comparativa V1 se aplican en cada caso como recubrimiento de laca de inmersión sobre una chapa de prueba como sustrato. A este respecto, cada una de las composiciones Z1 y Z2 o V1 se aplica sobre el sustrato respectivo después de su preparación descrita anteriormente.

25 Como chapa de prueba (T1) se emplea acero laminado en frío (CRS)) como ejemplo de un sustrato eléctricamente conductor. Cada uno de los dos lados de la chapa empleada en cada caso presenta una superficie de 10,5 cm 19 cm, de modo que resulta una superficie total de aproximadamente 400 cm<sup>2</sup>.

30 Estas se limpian en primer lugar en cada caso mediante sumersión de la chapa en un baño que contiene una solución acuosa que contiene los productos comercialmente disponibles Ridoline 1565-1 (al 3,0 % en peso) y Ridosol 1400-1 (al 0,3 % en peso) de la empresa Henkel así como agua (al 96,7 % en peso) a lo largo de una duración de 1,5 a 3 minutos a una temperatura de 62°C. Después se lleva a cabo una limpieza mecánica (por medio de brocha) y las chapas se sumergen a continuación de nuevo en el baño a su vez durante una duración de 1,5 minutos.

35 Los sustratos limpiados de esta manera se lavan a continuación con agua (a lo largo de una duración de 1 minuto) y agua desionizada (a lo largo de una duración de 1 minuto).

40 Inmediatamente después se aplica sobre cada chapa T1 una de las composiciones acuosas de recubrimiento Z1 o Z2 empleadas de acuerdo con la invención o la composición de recubrimiento comparativa V1, sumergiéndose la chapa respectiva en cada caso en un baño de pintura de inmersión correspondiente que contiene una de las composiciones Z1, Z2 o V1. A este respecto, el baño de pintura de inmersión presenta en cada caso una temperatura de baño de 32°C.

45 El recubrimiento en el baño de pintura de inmersión se lleva a cabo a este respecto por medio de una etapa de deposición o etapa de recubrimiento de dos pasos (1), que prevé dos pasos (1a) y (1b), en la que en primer lugar se aplica de manera potenciostática una tensión de 4 V a lo largo de una duración de 120 segundos (correspondiente al paso (1a)), mediante lo cual se consigue una deposición previa de bismuto.

50 Después de esto, para los sustratos obtenidos después del paso (1a) se lleva a cabo el paso (1b) de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención, aplicándose de manera potenciostática una tensión de 4 V, que se aumenta de manera lineal continua hasta una tensión de 220 V a lo largo de una duración de en cada caso 30 segundos por medio de una rampa de tensión. Esta tensión respectiva se mantiene entonces durante una duración en el intervalo de 180 segundos (tiempo de parada).

55 En detalle, para un recubrimiento del sustrato T1 con una de las composiciones V1 o Z1, se seleccionan los siguientes parámetros:

V1:

Etapa (1a): 4 V a lo largo de 120 segundos (de manera potenciostática)

Etapa (1b): Rampa de tensión: aumento lineal de la tensión hasta 220 V a lo largo de una duración de 30 segundos y tiempo de parada de 180 segundos a esta tensión

Z1:

Etapa (1a): 4 V a lo largo de 120 segundos (de manera potenciostática)

Etapa (1b): Rampa de tensión: aumento lineal de la tensión hasta 220 V a lo largo de una duración de 30 segundos y tiempo de parada de 180 segundos a esta tensión

La etapa de secado al horno siguiente tiene lugar de modo que los recubrimientos obtenidos se secan al horno en cada caso a 175 °C (temperatura del horno) a lo largo de una duración de 25 minutos. Los grosores de capa seca de las composiciones acuosas de recubrimiento de acuerdo con la invención secadas al horno sobre los sustratos respectivos ascienden en cada caso a 20 µm.

La etapa de secado al horno siguiente tiene lugar de modo que los recubrimientos obtenidos se secan al horno en cada caso a 175 °C (temperatura del horno) a lo largo de una duración de 25 minutos. Los grosores de capa seca de las composiciones acuosas de recubrimiento de acuerdo con la invención secadas al horno sobre los sustratos respectivos ascienden en cada caso a 20 µm.

### 3. Examen del efecto anticorrosión de los sustratos recubiertos

Se examinan los sustratos T1 (acero laminado en frío (CRS)) recubiertos con la composición de recubrimiento Z1, Z2 o V1.

Todos los exámenes siguientes se llevaron a cabo de manera correspondiente a los métodos de determinación indicados anteriormente y/o la norma correspondiente. Cada valor en la Tabla 2 es el valor medio de una determinación triple.

Tabla 2

	Ejemplo	Ejemplo	Ejemplo comparativo
Sustrato	T1 (CRS)	T1 (CRS)	T1 (CRS)
Composición de recubrimiento	Z1	Z2	V1
Corrosión [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 después de 10 ciclos del ensayo de cambio climático VDA según VDA 621-415	3,8	3,1	4,6
Desprendimiento [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 después de 10 ciclos del ensayo de cambio climático VDA según VDA 621-415	5,7	5,1	6,8
Corrosión [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 después de 30 ciclos del ensayo de cambio climático PV 210	6,9	5,6	7,4
Desprendimiento [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 después de 30 ciclos del ensayo de cambio climático PV 210	7,1	6,2	8,4

Como se deduce de la Tabla 2, los sustratos recubiertos con una composición acuosa de recubrimiento de acuerdo con la invención, en comparación con el sustrato recubierto con la composición de recubrimiento comparativa, se caracterizan sin excepción por un efecto anticorrosión mejorado.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición acuosa de recubrimiento (A) que comprende

- 5 (A1) al menos un aglutinante depositable catódicamente y  
(A2) dado el caso al menos un agente de reticulación,

para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión,

- 10 presentando la composición de recubrimiento (A) un valor de pH en un intervalo de 4,0 a 6,5 y conteniendo una cantidad total de al menos 30 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), caracterizada por que para la preparación de la composición acuosa de recubrimiento (A) se emplea al menos el 0,01 % en peso de partículas de óxido de aluminio (B), con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A).

- 15 2. La composición de recubrimiento (A) de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que para su preparación se emplean partículas de óxido de aluminio (B) en una cantidad en un intervalo del 0,01 % en peso al 3 % en peso, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A).

- 20 3. La composición de recubrimiento (A) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que las partículas de óxido de aluminio (B) son nanopartículas de óxido de aluminio (B).

- 25 4. La composición de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que las partículas de óxido de aluminio (B) son nanopartículas de óxido de aluminio que presentan un tamaño de partícula medio  $D_{50}$  en un intervalo de 10 a 100 nm.

- 30 5. La composición de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) se encuentra en un intervalo de al menos 100 ppm a 20.000 ppm, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A).

- 35 6. La composición de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que al menos una parte de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de recubrimiento (A) se encuentra en una forma (A3) que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A).

- 35 7. La composición de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición de recubrimiento (A) contiene una cantidad total de al menos 130 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), en la que de la misma

- 40 (A3) al menos 130 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A)

o

- (A3) al menos 30 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra disuelta en la composición de recubrimiento (A) y

- 45 (A4) al menos 100 ppm de bismuto, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento (A), están presentes en una forma que se encuentra no disuelta en la composición de recubrimiento (A).

8. La composición de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición de recubrimiento (A) comprende además

- 50 (A5) al menos un agente complejante al menos bidentado adecuado para la complejación de bismuto.

9. La composición de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición de recubrimiento (A) puede obtenerse mediante

- 55 convertir al menos en parte al menos un compuesto de bismuto insoluble en agua mediante reacción al menos parcial de este compuesto con al menos un agente complejante (A5) en al menos un compuesto de bismuto soluble en agua (A3) en agua, dado el caso en presencia de al menos uno de los componentes (A1) y/o (A2) y/o (B), obteniendo una mezcla que contiene al menos los componentes (A3) y (A5) y dado el caso (A4) y/o (A1) y/o (A2) y/o (B), de la composición de recubrimiento (A), y dado el caso mezclar la mezcla así obtenida al menos con el componente (A1) y/o (A2) y/o (B) obteniendo la
- 60 composición de recubrimiento (A).

10. La composición de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, que el aglutinante (A1) es una resina polimérica que presenta grupos amino terciarios al menos parcialmente protonados.

65

11. Un procedimiento para la preparación de la composición acuosa de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el procedimiento comprende al menos la etapa (0), en concreto
- 5 (0 ) convertir al menos en parte al menos un compuesto de bismuto insoluble en agua mediante reacción al menos parcial de este compuesto con al menos un agente complejante (A5) en al menos un compuesto de bismuto soluble en agua (A3) en agua, dado el caso en presencia de al menos uno de los componentes (A1) y/o (A2) y/o (B), obteniendo una mezcla que contiene al menos los componentes (A3) y (A5) y dado el caso (A4) y/o (A1) y/o (A2) y/o (B), de la composición de recubrimiento (A).
- 10 12. Un uso de la composición de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión.
- 15 13. Un procedimiento para el recubrimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una pintura electroforética por inmersión que comprende al menos una etapa (1),
- (1) poner en contacto el sustrato eléctricamente conductor conectado como cátodo con la composición acuosa de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 20 14. Un sustrato eléctricamente conductor recubierto al menos en parte con la composición acuosa de recubrimiento (A) de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 o un sustrato eléctricamente conductor recubierto al menos en parte que puede obtenerse según el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13.
- 25 15. Un objeto o elemento constructivo producido a partir de al menos un sustrato de acuerdo con la reivindicación 14.