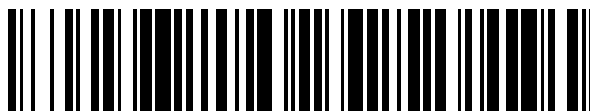


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 662 574**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.11.2013 PCT/EP2013/074102**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15070929**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2013 E 13798279 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 3071658**

54 Título: **Procedimiento de dos pasos para el revestimiento con laca de inmersión de sustratos eléctricamente conductores usando una composición que contiene Bi(III)**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.04.2018

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**MARKOU, KONSTANTINOS;
HAMMER, CHRISTIAN;
WAPNER, KRISTOF y
GASPAR, FLORIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 662 574 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

Procedimiento de dos pasos para el revestimiento con laca de inmersión de sustratos eléctricamente conductores usando una composición que contiene Bi(III)

La presente invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca electroforética de inmersión que comprende al menos una puesta en contacto del sustrato con una composición de revestimiento acuosa (A) como etapa (1), que se realiza en al menos dos pasos sucesivos (1a) y (1b), concretamente en primer lugar con una tensión aplicada en un intervalo de 1 a 50 V (1a), que se aplica durante una duración de al menos 5 segundos, y entonces en un intervalo de 50 a 400 V (1b), en el que la tensión aplicada en (1b) es mayor en al menos 10 V que la tensión aplicada en (1a), en el que (A) comprende al menos un aglutinante que puede depositarse catódicamente (A1), al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico, que no presenta ningún átomo de nitrógeno, y/o sus aniones (A3) y bismuto trivalente (A4), en el que (A3) y (A4) están presentes en cada caso en una cantidad tal en (A) que su estequiometría uno con respecto a otro permita que al menos el 50 % en mol de (A4) se encuentre en forma de una sal y/o complejo de los componentes (A3) y (A4), en el que las proporciones molares de iones zirconio contenidos eventualmente en (A) y ácidos aminopolicarboxílicos son en cada caso al menos en el factor 100 o bien 15 más bajas que la proporción molar de (A4) contenido en (A), a un uso de (A) para el revestimiento al menos parcial del sustrato con una laca electroforética de inmersión y a sustratos eléctricamente conductores revestidos al menos parcialmente que pueden obtenerse con el procedimiento así como a objetos o piezas de construcción fabricados a partir de tales sustratos.

En el sector automovilístico deben protegerse las piezas de construcción metálicas usadas para la fabricación habitualmente frente a la corrosión. Los requerimientos de la protección frente a la corrosión que va a conseguirse son muy altos, en particular dado que se concede por parte del fabricante con frecuencia durante muchos años una garantía frente a la corrosión por perforación. Una protección frente a la corrosión de este tipo se consigue habitualmente mediante un revestimiento de las piezas de construcción o de los sustratos usados para su fabricación con al menos un revestimiento adecuado para ello.

Es desventajoso en los procedimientos de revestimiento conocidos, en particular en los procedimientos conocidos usados en la industria automovilística que estos procedimientos prevén habitualmente una etapa de fosfatación como tratamiento previo, tratándose el sustrato que va a revestirse tras una etapa de limpieza opcional y antes de una etapa de lacado por inmersión con un fosfato metálico tal como fosfato de zinc en una etapa de fosfatación, para garantizar una protección frente a la corrosión suficiente. Este tratamiento previo incluye habitualmente la realización de varias etapas de procedimiento en varias pilas de inmersión distintas y calentadas de manera diferente. Además, en la realización de un tratamiento previo de este tipo se producen lodos de residuos, que cargan el medioambiente y deben eliminarse. Por tanto es deseable en particular por motivos económicos y ecológicos, poder ahorrar una etapa de tratamiento previo de este tipo, sin embargo no obstante conseguir al menos la misma acción de protección frente a la corrosión que se consigue con los procedimientos conocidos.

Por los documentos EP 1 889 952 A1 y EP 1 884 579 A1 se conocen procedimientos para el revestimiento de sustratos eléctricamente conductores, que prevén en cada caso una deposición eléctrica al menos de dos pasos de un agente de revestimiento sobre el sustrato. La composición de revestimiento usada contiene a este respecto forzosamente un compuesto de zirconio y eventualmente otros compuestos que contienen átomos de metal, seleccionándose los átomos de metal del grupo que está constituido por Ti, Co, V, W, Mo, Cu, Zn, In, Al, Bi, Y, metales lantánidos, metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Sin embargo es desventajoso en los procedimientos conocidos por los documentos EP 1 889 952 A1 y EP 1 884 579 A1 que los sustratos revestidos que contienen zirconio obtenidos mediante esto no satisfacen el requerimiento de una protección frente a la corrosión suficiente.

Los documentos EP 2 405 035 A1 y JP 2011-057944 A divulgan en cada caso una composición de revestimiento que puede depositarse de manera electroforética en un procedimiento de revestimiento en dos pasos, que contiene de 100 a 1000 ppm o bien de 100 a 5000 ppm de iones bismuto y forzosamente un ácido aminopolicarboxílico tal como por ejemplo ácido etilendiamintetraacético (EDTA) o bien sus aniones en de 0,5 a 10 veces o bien de 0,1 a 5 veces la concentración molar, en cada caso con respecto a la concentración molar de los iones bismuto. Con composiciones de revestimiento de laca electroforética de inmersión conduce la presencia de tales ácidos sin embargo a inconvenientes en cuanto a la estabilidad del baño, dado que éstos no se transfieren al circuito de anolito por las membranas de diálisis usadas habitualmente y se acumulan por consiguiente en el baño de laca de inmersión. Además es desventajoso en el uso de tales ácidos aminopolicarboxílicos que su presencia en baños de laca de inmersión puede conducir a problemas en el tratamiento de aguas residuales, cuando estos ácidos – por ejemplo desechando el material ultrafiltrado – llega a las instalaciones de tratamiento previo de aguas residuales. Si los ácidos aminopolicarboxílicos alcanzan a continuación aguas naturales, entonces éstos pueden cargar éstas mediante movilización de metales pesados. Por tanto son indeseables estos ácidos aminopolicarboxílicos en sistemas de laca electroforética de inmersión o bien su proporción en éstos debía mantenerse lo más baja posible.

Las composiciones de revestimiento que contienen bismuto que pueden depositarse de manera catódica, que pueden depositarse en una etapa de revestimiento de un solo paso sobre un sustrato adecuado, se conocen además 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. Es desventajoso en los procedimientos divulgados en éstos sin embargo que los sustratos revestidos así obtenidos no presenten ninguna protección frente a la corrosión suficiente.

El documento DE 102 36 347 A1 divulga lacas electroforéticas de inmersión que contienen compuestos de bismuto, que contienen (A) al menos un aglutinante de autoreticulación y/o de reticulación ajena con grupos (potencialmente) catiónicos o aniónicos y grupos funcionales reactivos, que pueden contraer reacciones de reticulación térmica (i) con ellos mismos o con grupos funcionales reactivos complementarios existentes en el aglutinante de autoreticulación o (ii) en el caso del aglutinante de reticulación ajena con grupos funcionales reactivos complementarios existentes en los agentes de reticulación (B), (B) eventualmente al menos un agente de reticulación, que contiene los grupos funcionales reactivos complementarios y (C) al menos un compuesto de bismuto.

El documento WO 03/074618 A1 divulga lacas electroforéticas de inmersión (ETL) libres de cuerpos sólidos insolubles, que contienen (A) al menos un aglutinante de autoreticulación y/o de reticulación ajena con grupos (potencialmente) catiónicos o aniónicos y grupos funcionales reactivos, que pueden contraer reacciones de reticulación térmica (i) con ellos mismos o con grupos funcionales reactivos complementarios existentes en el aglutinante de autoreticulación o (ii) en el caso del aglutinante de reticulación ajena con grupos funcionales reactivos complementarios existentes en los agentes de reticulación (B), (B) eventualmente al menos un agente de reticulación, que contiene los grupos funcionales reactivos complementarios, y (C) al menos un dicarboxilato de dialquilestaño.

El documento WO 00/47642 A1 divulga un catalizador para la reticulación de una resina catiónica con un isocianato bloqueado con baja toxicidad medioambiental y con actividad en lacas a base de agua, conteniendo el catalizador una sal de bismuto y un ácido carboxílico con una cadena de hidrocarburo de 11 a 36 átomos de carbono y un peso molecular de 165 a 465.

El documento WO 93/24578 A2 divulga aglutinantes de laca catiónicos, que pueden diluirse con agua tras protonación, catalíticos, que contienen sales de bismuto de ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos. Son especialmente adecuadas las sales de bismuto del ácido láctico y del ácido dimetilolpropiónico. Se usan estas composiciones en particular en lacas de inmersión que pueden depositarse catódicamente.

Existe por tanto una necesidad de un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor, que pueda realizarse – en particular en cuanto a un ahorro de la etapa de fosfatación realizada habitualmente como tratamiento previo – de manera más económica y más ecológica que los procedimientos convencionales, sin embargo no obstante sea adecuado al menos en igual medida para conseguir la protección frente a la corrosión necesaria. Además existe una necesidad de un correspondiente procedimiento, con el que puede conseguirse una acción de protección frente a la corrosión mejorada en comparación con procedimientos usados habitualmente.

Por tanto, un objetivo de la presente invención es poner a disposición un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor, que presenta ventajas en comparación con el procedimiento conocido por el estado de la técnica.

En particular, un objetivo de la presente invención es facilitar un procedimiento de este tipo, que permita un revestimiento más económico y más ecológico que los procedimientos de revestimiento convencionales, es decir que permita por ejemplo prescindir de la fosfatación que ha de realizarse habitualmente aún antes de un lacado por inmersión por medio de un fosfato metálico, sin embargo con el que pueda conseguirse no obstante la acción de protección frente a la corrosión al menos igual y en particular una acción de protección frente a la corrosión mejorada, que la que se consigue con los procedimientos habituales.

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

Un primer objeto de la presente invención es por tanto un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca electroforética de inmersión que comprende al menos una etapa (1),

(1) poner en contacto el sustrato eléctricamente conductor conectado como cátodo con una composición de revestimiento acuosa (A),
en el que la etapa (1) se realiza en al menos dos pasos sucesivos (1a) y (1b), concretamente

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

(1b) con una tensión aplicada en un intervalo de 50 a 400 V, con la condición de que la tensión aplicada en el paso (1b) sea en al menos 10 V más grande que la tensión aplicada en el paso (1a), y
en el que la composición de revestimiento acuosa (A) comprende

(A1) al menos un aglutinante que puede depositarse catódicamente,
 (A2) eventualmente al menos un agente de reticulación,
 (A3) al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico, que no presenta ningún átomo de nitrógeno, y/o sus aniones y
 (A4) bismuto trivalente, es decir Bi(III),

en el que el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico (A3) y/o sus aniones y el bismuto trivalente como componente (A4) están presentes en cada caso en una cantidad tal en la composición de revestimiento acuosa (A) que su estequiometría uno con respecto a otro permita que al menos el 50 % en mol del bismuto trivalente se encuentre en forma de una sal y/o complejo, preferentemente de una sal, de los componentes (A3) y (A4),

caracterizado por que
 la proporción molar de iones zirconio contenidos eventualmente en la composición de revestimiento acuosa (A) es al menos en el factor 100 más pequeña que la proporción molar del bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A), y
 la proporción molar de eventualmente al menos un ácido aminopolicarboxílico contenido en la composición de revestimiento acuosa (A) es al menos en el factor 15 más pequeña que la proporción molar del bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A).

La composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención sirve por consiguiente para la preparación de una capa de laca electroforética de inmersión sobre una superficie de sustrato de un sustrato eléctricamente conductor.

Se ha encontrado sorprendentemente que el procedimiento de acuerdo con la invención permite poder prescindir de la etapa necesaria que ha de realizarse habitualmente antes del lacado por inmersión, en particular lacado electroforético por inmersión, de un tratamiento previo del sustratos eléctricamente conductor que va a revestirse al menos parcialmente con un fosfato metálico tal como fosfato de zinc para la formación de una capa de fosfato metálico sobre el sustrato, de manera que el correspondiente procedimiento de revestimiento pueda configurarse con ello en total tanto de manera más económica, en particular de manera que requiera menos tiempo y menos costes, como también de manera más ecológica que los procedimientos convencionales.

En particular se ha encontrado sorprendentemente que el procedimiento de acuerdo con la invención permite poner a disposición sustratos eléctricamente conductores revestidos al menos parcialmente con una laca electroforética de inmersión, que no presentan al menos desventajas y presentan ventajas en comparación con sustratos revestidos de manera correspondiente por medio de procedimientos convencionales en cuanto a su acción de protección frente a la corrosión: así, los sustratos revestidos fabricados con el procedimiento de acuerdo con la invención, en comparación con los correspondientes ejemplos de comparación tal como por ejemplo sustratos revestidos con un procedimiento de acuerdo con los documentos EP 1 889 952 A1 y EP 1 884 579 A1, se caracterizan en particular por que cae de manera significativamente más baja la infiltración como medida de la acción de protección frente a la corrosión.

Se ha encontrado además sorprendentemente que el procedimiento de acuerdo con la invención permite conseguir en particular mediante la etapa (1) de dos pasos y dentro de esta etapa (1) mediante el paso (1a), un revestimiento significativo del sustrato con Bi, en particular de al menos 10 mg/m² de Bi, lo que no puede conseguirse por ejemplo con un procedimiento de acuerdo con los documentos EP 1 889 952 A1 y EP 1 884 579 A1.

Además se encontró sorprendentemente que el procedimiento de acuerdo con la invención permite poner a disposición sustratos revestidos con buena acción de protección frente a la corrosión, y a este respecto prescindir del uso de compuestos perjudiciales para el medioambiente tal como ácido aminopolicarboxílico, que pueden acumularse además en el baño de laca de inmersión, de manera que no se garantice una estabilidad suficiente del baño de laca de inmersión.

El término "que comprende" en el sentido de la presente invención, por ejemplo en relación con la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención, tiene en una forma de realización preferente el significado "que está constituido por". A este respecto, en cuanto a la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención en esta forma de realización preferente pueden estar contenidos en la composición de revestimiento (A) uno o varios de los otros componentes mencionados a continuación contenidos opcionalmente en la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención, tal como además de (A1), (A3), (A4) y agua así eventualmente (A2) por ejemplo los componentes opcionales (A5) y/o (A6) y/o (A7) así como disolventes orgánicos eventualmente existentes. Todos los componentes pueden estar contenidos a este respecto en cada caso en sus formas de realización preferentes mencionadas anteriormente y a continuación en la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención.

Sustrato

Como sustrato eléctricamente conductor usado de acuerdo con la invención son adecuados todos los sustratos eléctricamente conductores usados habitualmente y conocidos por el experto. Preferentemente, los sustratos eléctricamente conductores usados de acuerdo con la invención se seleccionan del grupo que está constituido por acero, preferentemente acero seleccionado del grupo que está constituido por 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 son adecuados acero galvanizado y aluminio. Además son adecuados como sustratos acero laminado en caliente, acero altamente resistente, aleaciones de Zn/Mg y aleaciones de Zn/Ni. Como sustratos son adecuados en particular piezas de carrocería o carrocerías completas de automóviles que van a producirse. El procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse también para el revestimiento de banda (coil-coating). Antes de que se use el respectivo sustrato eléctricamente conductor, se realiza preferentemente una limpieza y/o desengrasado del sustrato.

El sustrato eléctricamente conductor usado de acuerdo con la invención puede ser un sustrato tratado previamente con al menos un fosfato metálico. El sustrato eléctricamente conductor usado de acuerdo con la invención puede ser además un sustrato cromado. Un tratamiento previo de este tipo por medio de una fosfatación o cromado, que se realiza habitualmente tras 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. Es deseable en este contexto en particular que un tratamiento previo realizado opcionalmente esté configurado ventajosamente bajo puntos de vista ecológicos y/o económicos. Por ejemplo es posible por tanto una etapa de tratamiento opcional, en la que en lugar de una fosfatación de tres cationes habitual se prescinda del componente níquel y en lugar de eso se realice una fosfatación de dos cationes (que contiene cationes zinc y manganeso y ningún catión níquel) del sustrato eléctricamente conductor usado de acuerdo con la invención aún antes de un revestimiento con la composición de revestimiento acuosa (A).

Sin embargo precisamente un objetivo de la presente invención es que pueda prescindirse de un tratamiento previo de este tipo del sustrato eléctricamente conductor que va a revestirse al menos parcialmente por medio de la fosfatación con un fosfato metálico tal como por ejemplo fosfato de zinc o por medio de un cromado. En una forma de realización preferente, el sustrato eléctricamente conductor usado de acuerdo con la invención no es por tanto un sustrato fosfatado o cromado de este tipo.

El sustrato eléctricamente conductor usado de acuerdo con la invención puede tratarse previamente aún antes de un revestimiento con la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención 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 al menos de 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 presentan el al menos un átomo de Ti y/o el al menos un átomo de Zr a este respecto el estado de oxidación +4. Preferentemente contiene la composición acuosa de tratamiento previo, debido a los componentes contenidos en la misma, preferentemente además debido a las proporciones de cantidad seleccionadas correspondientemente de estos componentes, un fluoro-complejo tal como por ejemplo un hexafluorometalato, es decir en particular hexafluorotitanato y/o al menos un hexafluorozirconato. Preferentemente presenta la composición de tratamiento previo una concentración total de los elementos Ti y/o Zr, que no quede por debajo de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l, sin embargo no sea mayor de $2,0 \cdot 10^{-2}$ mol/l. La preparación de tales composiciones de tratamiento previo y su uso en el tratamiento previo de sustrato eléctricamente conductor se conoce por ejemplo por el documento WO 2009/115504 A1.

Preferentemente contiene la composición de tratamiento previo además iones cobre, preferentemente iones cobre(II) así como eventualmente uno o varios compuestos solubles en agua y/o dispersables en agua, que contiene al menos un ión metálico seleccionado del grupo que está constituido por Ca, Mg, Al, B, Zn, Mn y W así como mezclas de los mismos, preferentemente al menos un aluminosilicato y según esto en particular uno tal que presente una relación atómica de átomos de Al con respecto a átomos de Si de al menos 1:3. La preparación de tales composiciones de tratamiento previo y su uso en el tratamiento previo del sustrato eléctricamente conductor se conoce por ejemplo por el documento WO 2009/115504 A1. Los aluminosilicatos se encuentran preferentemente como nanopartículas con un tamaño de partícula promedio que puede determinarse mediante dispersión de luz dinámica, en el intervalo de 1 a 100 nm. El tamaño de partícula promedio que puede determinarse mediante dispersión de luz dinámica de tales nanopartículas 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 preferente es el sustrato eléctricamente conductor usado de acuerdo con la invención sin embargo un sustrato que no se ha tratado previamente con una composición de tratamiento previo de este tipo.

Composición de revestimiento (A)

La composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención es adecuada para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca electroforética de inmersión, es decir ésta es adecuada para aplicarse al menos parcialmente en forma de una capa de laca electroforética de inmersión sobre la superficie de sustrato de un sustrato eléctricamente conductor. Preferentemente puede depositarse catódicamente toda la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención.

Las composiciones de revestimiento acuosas (A) usadas de acuerdo con la invención contienen agua como agente de dilución líquido.

Por el término “acuosa” en relación con la composición de revestimiento (A) se entiende preferentemente aquellas composiciones de revestimiento (A) líquidas, que contienen – como agente de dilución líquido, es decir como disolvente líquido y/o agente de dispersión – agua como componente principal. Eventualmente pueden contener las composiciones de revestimiento (A) sin embargo al menos un disolvente orgánico en bajas proporciones. 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 acetales, butildiglicol, dietilenglicoldimetiléter, ciclohexanona, metiletilcetona, metilisobutylcetona, acetona, isoforona o mezclas de los mismos. Preferentemente asciende la proporción de estos disolventes orgánicos a como máximo el 20,0 % en peso, de manera especialmente preferente a como máximo el 15,0 % en peso, de manera muy especialmente preferente a como máximo el 10,0 % en peso, en particular a como máximo el 5,0 % en peso o a como máximo el 4,0 % en peso o a como máximo el 3,0 % en peso, aún más preferentemente a como máximo el 2,5 % en peso o a como máximo el 2,0 % en peso o a como máximo el 1,5 % en peso, lo más preferentemente a como máximo el 1,0 % en peso o a como máximo el 0,5 % en peso, en cada caso con respecto a la proporción total de los agentes de dilución líquidos contenidos en la composición de revestimiento (A), es decir disolventes y/o agentes de dispersión líquidos.

Las proporciones en % en peso de todos los componentes contenidos en la composición de revestimiento (A) de acuerdo con la invención, es decir las proporciones de (A1), (A3), (A4) y agua así como eventualmente (A2) y/o (A5) y/o (A6) y/o (A7) y/o disolventes orgánicos se suman preferentemente para obtener el 100 % en peso, con respecto al peso total de la composición de revestimiento (A).

Preferentemente presenta la composición de revestimiento acuosa (A) una proporción de cuerpos 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 de revestimiento acuosa (A).

El experto conoce procedimientos de determinación para la determinación de la proporción de cuerpos sólidos. Preferentemente se determina la proporción de cuerpos sólidos de acuerdo con la norma DIN EN ISO 3251 (fecha: 1.6.2008), en particular durante una duración de 30 minutos a 180 °C de acuerdo con esta norma.

La composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención es preferentemente una dispersión o solución acuosa, preferentemente una dispersión acuosa.

Preferentemente presenta la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención un valor de pH en el intervalo de 2,0 a 10,0, de manera especialmente preferente en el intervalo de 2,5 a 8,5 o en el intervalo de 2,5 a 8,0, de manera muy especialmente preferente de en el intervalo de 3,0 a 7,0 o en el intervalo de 3,0 a 6,5 o en el intervalo de 3,0 a 6,0, en particular en el intervalo de 3,5 a 6,0 o en el intervalo de 3,5 a 5,5, en particular preferentemente en el intervalo de 3,7 a 5,5, lo más preferentemente en el intervalo de 3,9 a 5,5 o de 4,0 a 5,5. El experto conoce procedimientos para el ajuste de valores de pH en composiciones acuosas. Preferentemente se realiza el ajuste del valor de pH deseado mediante adición al menos de un ácido, de manera especialmente preferente al menos de un ácido inorgánico y/o al menos de un ácido orgánico. Los 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 usarse también el al menos un componente (A3) existente en la composición de revestimiento (A).

Preferentemente se hace reaccionar para la preparación de la composición de revestimiento acuosa (A) al menos un componente (A3) en forma de una solución acuosa con al menos un compuesto que contiene bismuto trivalente (A4) y la solución o dispersión o suspensión acuosa así obtenida, preferentemente solución, eventualmente tras el filtrado, del producto de reacción de (A3) y del compuesto que contiene (A4) se mezcla al menos con el componente (A1) y eventualmente (A2) con obtención de la composición de revestimiento acuosa (A).

Componente (A1) y componente (A2) opcional

La composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención comprende al menos un aglutinante que puede depositarse catódicamente como componente (A1) y eventualmente al menos un agente de reticulación como componente (A2).

El término "aglutinante" como parte constituyente de la composición de revestimiento (A) comprende en el sentido de la presente invención preferentemente las resinas poliméricas que pueden depositarse catódicamente responsables de la formación de película de la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención, no estando incluidos conjuntamente sin embargo los agentes de reticulación eventualmente existentes por el término del aglutinante. Preferentemente es un "aglutinante" en el sentido de la presente invención por tanto una resina polimérica, no estando incluidos conjuntamente sin embargo agentes de reticulación eventualmente existentes por el término del aglutinante. En particular no se subsuman además los pigmentos y cargas eventualmente existentes bajo el término del aglutinante. Preferentemente no se subsuma además ácido policarboxílico existente como componente (A3) bajo el término del aglutinante.

Preferentemente se usa para la preparación de la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención una dispersión acuosa o solución acuosa, de manera especialmente preferente al menos una dispersión acuosa, que contiene el al menos un aglutinante que puede depositarse catódicamente (A1) y el al menos un agente de reticulación (A2) eventualmente existente. Esta dispersión o solución acuosa que contiene (A1) y eventualmente (A2) presenta preferentemente una proporción no volátil, es decir una proporción de cuerpos 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.

El experto conoce aglutinantes (A1) que pueden depositarse catódicamente. De manera especialmente preferente es el aglutinante un aglutinante que puede depositarse catódicamente. El aglutinante usado de acuerdo con la invención es preferentemente un aglutinante soluble o dispersable en agua.

Todos los aglutinantes que pueden depositarse catódicamente conocidos por el experto habituales son adecuados a este respecto como componente aglutinante (A1) de la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención.

Preferentemente presenta el aglutinante (A1) grupos funcionales reactivos que permiten una reacción de reticulación. El aglutinante (A1) es a este respecto un aglutinante de auto-reticulación o un aglutinante de reticulación ajena, preferentemente un aglutinante de reticulación ajena. Para permitir una reacción de reticulación contiene la composición de revestimiento (A) por 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 revestimiento (A) o bien el agente de reticulación (A2) eventualmente contenido puede reticularse preferentemente de manera térmica. Preferentemente pueden reticularse el aglutinante (A1) y el agente de reticulación (A2) eventualmente contenido con calentamiento hasta temperaturas por encima de la temperatura ambiente, es decir por encima de 18-23 °C. Preferentemente pueden reticularse el aglutinante (A1) y el agente de reticulación (A2) eventualmente contenido sólo a temperaturas de horno ≥ 80 °C, más preferentemente ≥ 110 °C, de manera especialmente preferente ≥ 130 °C y de manera muy especialmente preferente ≥ 140 °C. De manera especialmente ventajosa pueden reticularse el aglutinante (A1) y el agente de reticulación (A2) eventualmente contenido 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 comprende la composición de revestimiento (A) al menos un aglutinante (A1), que presenta grupos funcionales reactivos, que permiten preferentemente en combinación con al menos un agente de reticulación (A2) una reacción de reticulación.

A este respecto se tiene en consideración cualquier grupo funcional reactivo que puede reticularse conocido por el experto habitual. Preferentemente presenta el aglutinante (A1) grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que está constituido por grupos amino primarios eventualmente sustituidos, grupos amino secundario eventualmente sustituidos, grupos amino terciarios sustituidos, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carboxilo, grupos que presentan al menos un doble enlace C=C, tal 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 en cada caso independientemente entre sí seleccionados del grupo que está constituido por restos alifáticos C_{1-6} tales como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo, pudiendo estar sustituidos estos restos alifáticos C_{1-6} a su vez eventualmente con 1, 2 o 3 sustituyentes en cada caso independientemente entre sí seleccionados del grupo que está constituido por OH, NH_2 , $NH(\text{alquil } C_{1-6})$ y $N(\text{alquil } C_{1-6})_2$. Se prefiere especialmente al menos un aglutinante (A1), que presenta grupos funcionales reactivos seleccionados del grupo que está constituido por grupos amino primarios eventualmente sustituidos, grupos amino secundarios eventualmente sustituidos, y grupos hidroxilo,

pudiendo estar sustituidos los grupos amino primarios y secundarios eventualmente con 1 o 2 o 3 sustituyentes en cada caso independientemente entre sí seleccionados del grupo que está constituido por restos alifáticos C₁₋₆ tales como por ejemplo metilo, etilo, n-propilo o iso-propilo, pudiendo estar sustituidos estos restos alifáticos C₁₋₆ a su vez eventualmente con 1, 2 o 3 sustituyentes en cada caso independientemente entre sí seleccionados del grupo que está constituido por OH, NH₂, NH(alquil C₁₋₆) y N(alquil C₁₋₆)₂. Los grupos funcionales reactivos, en particular los grupos amino primarios y secundarios eventualmente sustituidos, pueden encontrarse a este respecto eventualmente al menos parcialmente en forma protonada.

De manera especialmente preferente presenta el aglutinante (A1) grupos amino terciarios que se encuentran eventualmente al menos parcialmente en forma protonada, de manera muy especialmente preferente aquellos grupos amino terciarios que presentan en cada caso independientemente entre sí al menos dos, grupos alquilo C₁₋₃ en cada caso al menos monosustituido con un grupo hidroxilo, en particular que presentan en cada caso independientemente entre sí dos grupos hidroxietilo, 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 ha descrito en el documento JP 2011-057944 A.

Preferentemente es el aglutinante (A1) contenido en la composición de revestimiento (A) 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. La preparación de tales resinas a base de epóxido modificadas con amina catiónicas se conoce y se describe por ejemplo en los documentos DE 35 18 732, DE 35 18 770, EP 0 004 090, EP 0 012463, EP 0 961 797 B1 y EP 0 505 445 B1. Por resinas modificadas con amina a base de epóxido catiónicas se entiende preferentemente productos de reacción de al menos un poliepóxido eventualmente modificado, es decir al menos un compuesto eventualmente 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. Los poliepóxidos especialmente preferentes son a este respecto poliglicidiléteres de polifenoles preparados a partir de polifenoles y epihalohidrinatos. Como polifenoles pueden usarse en particular bisfenol A y/o bisfenol F. Otros poliepóxidos adecuados son poliglicidiléteres 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)-2,2-propano. Por poliepóxidos modificados se entiende aquellos poliepóxidos, en los que se ha hecho reaccionar una parte de los grupos funcionales reactivos con al menos un compuesto modificador. Ejemplos de tales compuestos modificadores 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 distintas longitudes de cadena (por ejemplo ácido adipico, ácido sebacico, ácido isoftálico o ácidos grasos diméricos), ácidos hidroxialquilcarboxílicos (por ejemplo ácido láctico, ácido dimetilolpropiónico) así como poliésteres que contienen grupos carboxilo o

b) compuestos que contienen grupos amino, tal como dietilamina o etilhexilamina o diaminas con grupos amino secundarios, por ejemplo N,N'-dialquilalquilendiaminas, tales como dimetiletilendiamina, N,N'-dialquilpolioxialquilendiaminas, tales como N,N'-dimetilpolioxipropilendiamina, alquilendiaminas cianoalquiladas, tal como bis-N,N'-cianoetil-etilendiamina, polioxialquilendiaminas cianoalquiladas, tal como bis-N,N'-cianoetilpolioxipropilendiamina, 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 diméricos y ácidos monocarboxílicos, en particular ácidos grasos, o el producto de reacción de un mol de diaminohexano con dos moles de monoglicidiléter o éster monoglicidílico, especialmente éster glicidílico de ácidos grasos ramificados en α, tal como el ácido versático, o

c) compuestos que contienen grupos hidroxilo, tal como neopentilglicol, neopentilglicol bis-etoxilado, éster de neopentilglicol de ácido hidroxipiválico, dimetilhidantoin-N,N'-dietanol, hexanodiol-1,6, hexanodiol-2,5, 1,4-bis-(hidroximetil)ciclohexano, 1,1-isopropiliden-bis-(p-fenoxi)-2-propanol, trimetilolpropano, pentaeritritol o aminoalcoholes, tales como trietanolamina, metildietanolamina o alquilcetiminas que contienen grupos hidroxilo, tales como aminometilpropanodiol-1,3-metil-isobutilcetimina o tris-(hidroximetil)-aminometanociclohexanoncetimina así como también poliglicoléteres, poliésterpolioles, polieterpolioles, policaprolactonapolioles, policaprolactamapolioles de distinta funcionalidad y pesos moleculares o

d) ésteres metílicos de ácidos grasos saturados o insaturados, que se transesterifican en presencia de metilato de sodio con grupos hidroxilo de las resinas epoxídicas.

Ejemplos de aminas que pueden usarse son mono- y dialquilaminas, tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, metilbutilamina, alcanolaminas, tales como por ejemplo metiletanolamina o dietanolamina, dialquilaminoalquilaminas, tal como por ejemplo dimetilaminoetilamina, dietilaminopropilamina, o dimetilaminopropilamina. Las aminas que pueden usarse pueden contener también aún otros grupos funcionales, siempre que éstos no alteren la reacción de la amina con el grupo epóxido del poliepóxido eventualmente modificado y tampoco conduzcan a una gelificación de la mezcla de reacción. Preferentemente se usan aminas secundarias. Las cargas necesarias para la capacidad de dilución con 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 eventualmente modificado consiste en la reacción de grupos epóxidos del poliepóxido con sales de amina.

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

Pueden usarse todos los agentes de reticulación (A2) habituales conocidos por el experto, tal como por ejemplo fenoplásticos, bases de Mannich polifuncionales, resinas de melamina, resinas de benzoguanamina, epóxidos, poliisocianatos libres y/o poliisocianatos bloqueados, en particular poliisocianatos bloqueados.

Un agente de reticulación (A2) especialmente preferente es un poliisocianato bloqueado. Como poliisocianatos bloqueados pueden usarse poliisocianatos discrecionales tales como por ejemplo diisocianatos, en los que se han hecho reaccionar los grupos isocianato con un compuesto, de modo que el poliisocianato bloqueado formado es estable en particular frente a grupos hidroxilo y amino tal como grupos amino primarios y/o secundarios a temperatura ambiente, es decir a una temperatura de 18 a 23 °C, sin embargo reacciona a elevadas temperaturas, por ejemplo a ≥ 80 °C, más preferentemente ≥ 110 °C, de manera especialmente preferente ≥ 130 °C y de manera muy especialmente preferente ≥ 140 °C o a de 90 °C a 300 °C o a de 100 °C a 250 °C, aún más preferentemente a de 125 °C a 250 °C y de manera especialmente preferente a de 150 °C a 250 °C.

En la preparación de los poliisocianatos bloqueados pueden usarse poliisocianatos orgánicos adecuados para la reticulación discrecionales. Como isocianatos se usan preferentemente isocianatos (hetero)alifáticos, (hetero)cicloalifáticos, (hetero)aromáticos o (hetero)alifático-(hetero)aromáticos. Se prefieren diisocianatos, que contienen de 2 a 36, en particular de 6 a 15 átomos de carbono. Ejemplos preferentes son 1,2-etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), 2,2,4-(2,4,4)-trimetil-1,6-hexametilendiisocianato (TMDI), difenilmetandiisocianato (MDI), 1,9-diisocianato-5-metilnonano, 1,8-diisocianato-2,4-dimetiloctano, 1,12-dodecandiisocianato, ω,ω' -diisocianatodipropiléter, 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-metanoindan-1(o 2),5(o 6)-ilendimetilendiisocianato, hexahidro-4,7-metanoindan-1(o 2),5(o 6)-ilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-hexahidrotolulendiisocianato (H6-TDI), 2,4- y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), perhidro-2,4'-difenilmetandiisocianato, perhidro-4,4'-difenilmetandiisocianato (H_{12} MDI), 4,4'-diisocianato-3,3',5,5'-tetrametildiciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-2,2',3,3',5,5',6,6'-octametildiciclohexilmetano, ω,ω' -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 funcionalidad isocianato más alta. Ejemplos de ello son hexametilendiisocianato trimerizado e isoforondiisocianato trimerizado. Además pueden usarse también mezclas de poliisocianatos. Los poliisocianatos orgánicos que se tienen en consideración como agente de reticulación (A2) en la invención pueden ser también prepolímeros que se derivan por ejemplo de un poliol incluyendo un polieterpoliol o un poliesterpoliol. Se prefieren muy especialmente 4-toluendiisocianato y/o 2,6-toluendiisocianato (TDI), o bien mezclas de isómeros de 2,4-toluendiisocianato y 2,6-toluendiisocianato y/o difenilmetandiisocianato (MDI).

Para el bloqueo de los poliisocianatos pueden usarse preferentemente alquilmonoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos adecuados discrecionales. Ejemplos de ello son alcoholes alifáticos, tales como alcohol metílico, etílico, cloroetílico, propílico, butílico, amílico, hexílico, heptílico, octílico, nonílico, 3,3,5-trimetilhexílico, decílico y laurílico; alcoholes cicloalifáticos, tales como ciclopentanol y ciclohexanol; alcoholes alquílicos aromáticos, tales como fenilcarbinol y metilfenilcarbinol. Otros agentes de bloqueo adecuados son hidroxilaminas, tal como etanolamina, oximas, tal como metiletilcetonaoxima, acetonaoxima y ciclohexanonaoxima y aminas, tal como dibutilamina y diisopropilamina.

Preferentemente se encuentra la relación en peso relativa del al menos un aglutinante (A1) y del al menos un agente de reticulación (A2) eventualmente existente en la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención uno con respecto a otro 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 a la proporción de cuerpos sólidos del al menos un aglutinante (A1) y del al menos un agente de reticulación (A2) en la composición de revestimiento (A).

En otra forma de realización preferente se encuentra la relación en peso relativa del al menos un aglutinante (A1) y del al menos un agente de reticulación (A2) eventualmente existente en la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención uno con respecto a otro 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 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 a la proporción de cuerpos sólidos del al menos un aglutinante (A1) y del al menos un agente de reticulación (A2) en la composición de revestimiento (A).

Componente (A3)

La composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención comprende al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico, que presenta ningún átomo de nitrógeno, y/o sus aniones como componente (A3) y bismuto trivalente como componente (A4), estando presentes el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico (A3) y/o sus aniones y el bismuto trivalente como componente (A4) preferentemente en cada caso en una cantidad tal en la composición de revestimiento acuosa (A) que su estequiometría uno con respecto a otro permita que al menos el 50 % en mol del bismuto trivalente se encuentre en forma de una sal y/o complejo, preferentemente de una sal, de los componentes (A3) y (A4).

Preferentemente es adecuado el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico y/o sus aniones por tanto para la formación de sales y/o complejos con el bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A). por el término "sal" se entiende a este respecto preferentemente un compuesto químico que está constituido por cationes bismuto cargados positivamente y aniones cargados negativamente. Por el término "complejo" se entiende a este respecto preferentemente un complejo químico, que presenta al menos un átomo de bismuto preferentemente cargado, que se compleja por al menos un ligando. El al menos un átomo de bismuto es a este respecto preferentemente un átomo central del complejo. Como ligando se encuentra preferentemente al menos una molécula del ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico y/o sus aniones (A4). Ejemplos de tales complejos son complejos quelato.

Preferentemente contiene la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención un producto de reacción preferentemente soluble en agua de (A3) y (A4). Como "soluble en agua" se entiende con respecto a esto preferentemente un producto de reacción, cuya solubilidad en agua a una temperatura de 25 °C asciende a al menos 1 g por 100 ml de agua. Preferentemente asciende la solubilidad en agua del producto de reacción de (A3) y (A4) a más de 5 g por 100 ml, de manera especialmente preferente a más de 10 g por 100 ml de agua.

Por el término "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 presenta el ácido policarboxílico 2 o 3 grupos carboxilo. En el caso de ácidos policarboxílicos con dos grupos carboxilo se trata de ácidos dicarboxílicos y en el caso de ácidos policarboxílicos con tres grupos carboxilo se trata de ácidos tricarboxílicos. Los ácidos policarboxílicos usados de acuerdo con la invención pueden ser aromáticos, parcialmente aromáticos, cicloalifáticos, parcialmente cicloalifáticos o alifáticos, preferentemente pueden ser alifáticos. Preferentemente presentan los ácidos policarboxílicos usados de acuerdo con la invención 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.

Por el término "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 presentan los ácidos monocarboxílicos usados de acuerdo con la invención 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 están presentes el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico (A3) y/o sus aniones y el bismuto trivalente como componente (A4) en cada caso en una cantidad tal en la composición de revestimiento acuosa (A) que su estequiometría uno con respecto a otro permita que al menos el 75 % en mol, de manera especialmente preferente al menos el 80 % en mol o al menos el 90 % en mol o al menos el 95 % en mol o el 100 % en mol del bismuto trivalente se encuentre en forma de una sal y/o complejo de los componentes (A3) y (A4).

Preferentemente presenta el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico y/o sus aniones (A3) al menos un grupo carboxilo o bien grupo carboxilato, que está unido a un resto orgánico con 1-8 átomos de carbono, pudiendo estar sustituido el resto orgánico eventualmente con al menos uno, preferentemente al menos uno o al menos dos sustituyentes seleccionados del grupo que está constituido por grupos hidroxilo, grupos éster y grupos éter.

Preferentemente, el componente (A3) se selecciona del grupo que está constituido por ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos y/o sus aniones, que presentan en posición α , β o γ con respecto a al menos un grupo carboxilo o bien grupo carboxilato uno o dos grupos hidroxilo alcohólicos o grupos éster o grupos éter. Ejemplos de ácidos de este tipo son: ácido glicólico (ácido hidroxiacético), ácido láctico, ácido γ -hidroxipropiónico, ácido α -metilolpropiónico, ácido α,α' -dimetilol-propiónico, ácido tartárico, ácido hidroxifenilacético, ácido málico, ácido cítrico y ácidos sacáridos tal como por ejemplo ácido glucónico y ácido místico. Los ácidos carboxílicos cíclicos o aromáticos son igualmente adecuados cuando los grupos hidroxilo, éster o éter están dispuestos con respecto al grupo carboxilo de modo que se permita una formación de complejos. Ejemplos de ello son ácido salicílico, ácido gálico y ácido 2,4-dihidroxibenzoico. Ejemplos de ácidos carboxílicos adecuados con un grupo éter o grupo éster son ácido metoxiacético, metoxiacetato de metilo, metoxiacetato de isopropilo, ácido dimetoxiacético, ácido etoxiacético, ácido propoxiacético, ácido butoxiacético, ácido 2-etoxi-2-metilpropanoico, ácido 3-etoxipropanoico, ácido

butoxipropanoico y sus ésteres, ácido butoxibutírico y ácido α - o β -metoxipropiónico. Ácidos carboxílicos ópticamente activos tales como ácido láctico pueden usarse 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.

Preferentemente, la relación de equivalencia del al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico y/o sus aniones (A3) con respecto al bismuto trivalente (A4) contenido en la composición de revestimiento acuosa (A) asciende a al menos 0,5, de manera especialmente preferente a al menos 0,75. La relación de equivalencia se refiere a este respecto a los cocientes del número de grupos carboxilo del al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico y/o sus aniones (A3) en mol y de la cantidad de bismuto trivalente (A4) contenida en (A) en mol. Si se encuentran por ejemplo para la compensación de carga completa de un mol de bismuto trivalente tres moles de aniones de ácidos monocarboxílicos monobásicos (A3), de modo que se produce formalmente una sal neutra, asciende la relación de equivalencia a 1. Esto es también el caso cuando en lugar de tres moles de aniones de ácidos monocarboxílicos monobásicos está presente un mol de un ácido tricarboxílico.

El componente (A3) actúa preferentemente como agente formador de complejos frente al bismuto trivalente contenido en (A). Preferentemente presenta (A) un exceso del componente (A3) a través de una relación de equivalencia más allá de uno, tal como por ejemplo una relación de equivalencia de 1,1 o 1,2 o 1,5 o 2.

Como componente (A3) son adecuados en particular aquellos ácidos monocarboxílicos o policarboxílicos y/o sus aniones que pueden transformar en agua el componente (A4), en particular el componente (A4) preparado usando óxido de bismuto(III), 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, en una forma soluble en agua al menos parcialmente, de manera preferente completamente.

Componente (A4)

La composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención comprende al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico, que no presenta átomos de nitrógeno, y/o sus aniones como componente (A3) y bismuto trivalente, es decir Bi(III), como componente (A4), estando presentes el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico (A3) y/o sus aniones y el bismuto trivalente como componente (A4) en cada caso en una cantidad tal en la composición de revestimiento acuosa (A) que su estequiometría uno con respecto a otro permita que al menos el 50 % en mol del bismuto trivalente se encuentre en forma de una sal y/o complejo, preferentemente de una sal, de los componentes (A3) y (A4).

Preferentemente contiene la composición de revestimiento (A) el componente (A4) en una cantidad tal que el contenido de bismuto trivalente, calculado como metal bismuto, con respecto al peso total de la composición de revestimiento acuosa (A) se encuentre en un intervalo de 10 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 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. La cantidad de bismuto, calculado como metal, puede determinarse por medio del siguiente procedimiento (ICP-OES).

El experto sabe que bismuto trivalente como componente (A4) designa aquel bismuto que presenta una valencia de +3 o bien se encuentra en el estado de oxidación (III), es decir Bi(III). A este respecto se encuentra Bi(III) en la composición de revestimiento (A) preferentemente en forma de un compuesto que contiene Bi(III), por ejemplo en forma de una sal y/o complejo del componente (A3) con Bi(III) como componente (A4).

Preferentemente se usa para la preparación del componente (A4) un compuesto que contiene bismuto(III), que es insoluble en agua al menos parcialmente, de manera especialmente preferente completamente. Los compuestos que contienen bismuto(III) adecuados para la preparación del componente (A4) son por ejemplo óxido de bismuto(III), óxido de bismuto(III) básico, hidróxido de bismuto(III), carbonato de bismuto(III), nitrato de bismuto(III), subnitrato de bismuto(III) (nitrato de bismuto(III) básico), salicilato de bismuto(III) y/o subsalicilato de bismuto(III) (salicilato de bismuto(III) básico).

De manera especialmente preferente se usa para la preparación del componente (A4) óxido de bismuto(III).

Preferentemente se hace reaccionar para la preparación de la composición de revestimiento acuosa (A) al menos un componente (A3) en forma de una solución acuosa con al menos un compuesto que contiene bismuto trivalente (A4) con obtención de una solución o dispersión o suspensión acuosa, preferentemente solución, eventualmente tras filtración, del producto de reacción de (A3) y del compuesto que contiene (A4), y este producto de reacción preferentemente soluble en agua se usa para la preparación de la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención.

De manera especialmente preferente se hace reaccionar para la preparación de la composición de revestimiento acuosa (A) al menos un componente (A3) seleccionado del grupo que está constituido por ácido láctico y ácido dimetilpropiónico en forma de una solución acuosa con al menos un compuesto que contiene bismuto trivalente (A4), preferentemente con óxido de bismuto(III), con obtención de una solución o dispersión o suspensión acuosa, preferentemente solución, eventualmente tras filtración, del producto de reacción de (A3) y del compuesto que contiene (A4) y este producto de reacción preferentemente soluble en agua se usa para la preparación de la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención.

Otros componentes opcionales de la composición de revestimiento (A)

La composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención puede contener además dependiendo de la aplicación deseada al menos un pigmento (A5).

Preferentemente, un pigmento (A5) de este tipo contenido en la composición de revestimiento acuosa (A) se selecciona del grupo que está constituido por pigmento orgánicos e inorgánicos, colorantes y de carga.

El al menos un pigmento (A5) puede encontrarse a este respecto como parte constituyente de la solución o dispersión acuosa usada para la preparación de la composición de revestimiento (A), que contiene los componentes (A1) y eventualmente (A2).

Como alternativa puede introducirse el al menos un pigmento (A5) también en forma de otra dispersión o solución acuosa distinta de ésta usada, en la composición de revestimiento (A). Dentro de esta forma de realización puede contener la correspondiente dispersión o solución acuosa que contiene pigmento además al menos un aglutinante.

Ejemplos de pigmentos (A5) colorantes inorgánicos adecuados son pigmentos blancos tal como óxido de zinc, sulfuro de zinc, dióxido de titanio, óxido de antimonio o litopones; pigmentos negros tal como negro de carbón, negro de hierro-manganeso o negro espinela; pigmentos multicolor tal como verde cobalto o verde ultramarino, azul cobalto, azul ultramarino o azul de manganeso, violeta ultramarino o violeta cobalto y manganeso, rojo de óxido de hierro, rojo de molibdato o rojo ultramarino; marrón de óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón; o amarillo de óxido de hierro, amarillo de níquel-titanio, o vanadato de bismuto. Ejemplos de pigmentos colorantes orgánicos adecuados son pigmentos monoazoicos, pigmentos bisazoicos, pigmentos de antraquinona, pigmentos de benzoimidazol, 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 tioindigo, pigmentos de complejo metálico, pigmentos de perinona, pigmentos de perileno, pigmentos de ftalocianina o negro de anilina. Ejemplos de pigmentos de carga adecuados o cargas son creta, sulfato de calcio, sulfato de bario, silicatos tales como talco o caolín, ácidos silícicos, óxidos tales como hidróxido de aluminio o hidróxido de magnesio o cargas orgánicas 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 de revestimiento acuosas (A) puede variar dependiendo del fin de uso y según la naturaleza de los pigmentos (A5). Preferentemente se encuentra el contenido, en cada caso con respecto al peso total de la composición de revestimiento acuosa (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 revestimiento (A) puede contener dependiendo de la aplicación deseada uno o varios aditivos (A6) usados habitualmente. Preferentemente, estos aditivos (A6) se seleccionan del grupo que está constituido por agentes humectantes, emulsionantes, que no incluyen preferentemente el componente (A7), agentes dispersantes, compuestos de superficie activa tal como tensioactivos, coadyuvantes de nivelación, mediadores de la solubilidad, agentes de desespumación, coadyuvantes de reología, antioxidantes, estabilizadores, preferentemente estabilizadores frente al calor, estabilizadores de proceso y estabilizadores UV y/o frente a la luz, catalizadores, cargas, ceras, agentes de flexibilización, plastificantes y mezclas de los aditivos mencionados anteriormente. El contenido en aditivo puede variar muy ampliamente dependiendo del fin de uso. Preferentemente se encuentra el contenido, con respecto al peso total de la composición de revestimiento acuosa (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 (A6) puede encontrarse a este respecto como parte constituyente de la solución o dispersión acuosa usada para la preparación de la composición de revestimiento (A), que contienen los componentes (A1) y eventualmente (A2).

Como alternativa puede introducirse el al menos un aditivo (A6) también en forma de otra dispersión o solución acuosa distinta de ésta usada, en la composición de revestimiento (A), por ejemplo dentro de una dispersión o solución acuosa que contiene al menos un pigmento (A5) y eventualmente además al menos un aglutinante o en una solución acuosa que contiene un producto de reacción de (A3) y un compuesto que contiene (A4).

En una forma de realización preferente es la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención una miniemulsión que puede depositarse catódicamente, que comprende al menos un emulsionante catiónico (A7). El término "miniemulsión" lo conoce el experto, por ejemplo por I.M. Grabs *et al.*, Macromol. Symp. 2009, 275-276, páginas 133-141. Una miniemulsión es según esto una emulsión, cuyas partículas presentan un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 5 a 500 nm. Los procedimientos para la determinación del tamaño de partícula promedio de tales partículas los conoce el experto. Preferentemente, una determinación de este tipo del tamaño de partícula promedio se realiza por medio de la dispersión de luz dinámica de acuerdo con la norma DIN ISO 13321 (fecha: 1.10.2004). Las miniemulsiones de este tipo se conocen por ejemplo por el documento WO 82/00148 A1. En el caso de al menos un emulsionante catiónico se trata preferentemente de un emulsionante que presenta un valor HLB de ≥ 8 , que se determina preferentemente de acuerdo con el procedimiento de Griffin conocido por el experto. El emulsionante puede presentar grupos funcionales reactivos. Como tales grupos funcionales reactivos se tienen en consideración los mismos grupos funcionales reactivos, que puede presentar también el aglutinante (A1). Preferentemente presenta el emulsionante un grupo de cabeza hidrófilo, que preferentemente presenta un átomo de nitrógeno cuaternario al que están unidos cuatro restos orgánicos preferentemente alifáticos tal 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 y ácidos aminopolicarboxílicos opcionales contenidos en (A)

La proporción molar de iones zirconio eventualmente contenidos en la composición de revestimiento acuosa (A) es al menos en el factor 100, preferentemente al menos en el factor 200, de manera muy especialmente preferente al menos en el factor 300 o 400 o 500 o 600 o 700 o 800 o 900 o 1 000 más baja que la proporción molar del bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A), preferentemente en cada caso con respecto al peso total de la composición acuosa (A). La composición de revestimiento (A) no contiene en particular preferentemente iones zirconio.

Los compuestos de zirconio usados habitualmente en composiciones de revestimiento para la mejora de la protección frente a la corrosión se usan con frecuencia en forma de sales o ácidos, los contienen iones zirconio, en particular iones $[\text{ZrF}_6]^{2-}$. El uso de tales iones $[\text{ZrF}_6]^{2-}$ conduce con presencia simultánea de iones bismuto sin embargo a la precipitación de fluoruro de bismuto. Por tanto debe evitarse el uso de compuestos de zirconio en la composición de revestimiento (A).

Preferentemente, además la proporción molar de iones eventualmente contenidos en la composición de revestimiento acuosa (A) seleccionados del grupo que está constituido por iones de metales de las tierras raras es al menos en el factor 100, de manera muy especialmente preferente al menos en el factor 200 o 300 o 400 o 500 o 600 o 700 o 800 o 900 o 1.000 más baja que la proporción molar del bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A), preferentemente en cada caso con respecto al peso total de la composición acuosa (A). En particular no contiene la composición de revestimiento (A) iones de metales de las tierras raras.

La presencia de tales iones conduce a un encarecimiento del procedimiento de acuerdo con la invención y dificulta el tratamiento de aguas residuales. Preferentemente, tales iones de metales de las tierras raras se seleccionan del grupo que está constituido por iones de Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gb, Td, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

La proporción molar de eventualmente al menos un ácido aminopolicarboxílico contenido en la composición de revestimiento acuosa (A) es al menos en el factor 15 más baja que la proporción molar del bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A), preferentemente en cada caso con respecto al peso total de la composición acuosa (A). La presencia de tales ácidos conduce a problemas con respecto a la estabilidad del baño de inmersión y al tratamiento de aguas residuales mediante un enriquecimiento de estos compuestos en el baño de inmersión.

Por el término "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 carboxilo y además presenta 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, la proporción molar de ácidos aminopolicarboxílicos eventualmente contenidos en la composición acuosa (A) es al menos en el factor 20, de manera especialmente preferente al menos en el factor 30 o 40 o 50 o 60 o 70 o 80 o 90 o 100 o 1.000 más baja que la proporción molar del bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A).

Etapa (1)

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

Por el término “puesta en contacto” o bien “contactar” en el sentido de la presente invención se entiende preferentemente una inmersión del sustrato que va a revestirse al menos parcialmente con la composición de revestimiento (A) en la composición de revestimiento acuosa (A) usada, una pulverización o rociado del sustrato que va a revestirse al menos parcialmente con la composición de revestimiento (A) o una aplicación por rodillo del sustrato que va a revestirse al menos parcialmente con la composición de revestimiento (A) sobre el sustrato. En particular se entiende por el término “puesta en contacto” o bien “contactar” en el sentido de la presente invención una inmersión del sustrato que va a revestirse al menos parcialmente con la composición de revestimiento (A) en la composición de revestimiento acuosa (A) usada.

Preferentemente es el procedimiento de acuerdo con la invención un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor usado en el y/o para el sector automovilístico. El procedimiento puede realizarse continuamente en forma de un revestimiento de banda tal como por ejemplo en el procedimiento de *coil-coating* o de manera discontinua.

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

La etapa (1) se realiza por medio de aplicación de una tensión eléctrica entre el sustrato y al menos un contraelectrodo. La etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente en un baño de laca de inmersión. El contraelectrodo puede encontrarse a este respecto en el baño de laca de inmersión. Como alternativa o adicionalmente puede encontrarse el contraelectrodo también separado del baño de laca de inmersión, por ejemplo a través de una membrana intercambiadora de aniones permeable para aniones. A este respecto pueden separarse mediante transporte aniones, que se forman durante el lacado por inmersión, desde la laca por la membrana hacia el ánodo, de manera que puede regularse o bien mantenerse constante el valor de pH en el baño de laca de inmersión. Preferentemente se encuentra el contraelectrodo separado del baño de laca de inmersión.

Preferentemente se realiza en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención un revestimiento completo del sustrato con la composición de revestimiento acuosa usada de acuerdo con la invención mediante una deposición cataforética completa sobre toda la superficie del sustrato.

Preferentemente, en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención, un sustrato que va a revestirse al menos parcialmente se introduce al menos parcialmente, preferentemente de manera completa, en un baño de laca de inmersión y en este baño de laca de inmersión se realiza la etapa (1).

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

Preferentemente se lleva a contacto la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención con un ánodo eléctricamente conductor y con el sustrato eléctricamente conductor conectado como cátodo. Como alternativa debe llevarse a contacto la composición de revestimiento acuosa (A) no directamente con un ánodo eléctricamente conductor, por ejemplo cuando se encuentra el ánodo separado del baño de laca de inmersión, por ejemplo a través de una membrana intercambiadora de aniones permeable para aniones.

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

La etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente a una temperatura del 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 preferente del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la etapa (1) a una temperatura del 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 preferente adicional del

procedimiento de acuerdo con la invención se realiza la etapa (1) a una temperatura del baño de inmersión $\leq 32\text{ }^{\circ}\text{C}$ tal como por ejemplo $\leq 31\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $\leq 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $\leq 29\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $\leq 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $\leq 27\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $\leq 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $\leq 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $\leq 24\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $\leq 23\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Preferentemente se aplica la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención en la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención de modo que la capa de laca electroforética de inmersión resultante presente un espesor de capa seca en el intervalo de 5 a 40 μm , de manera especialmente preferente de 10 a 30 μm .

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

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

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

(1b) con una tensión aplicada en un intervalo de 50 a 400 V, con la condición de que la tensión aplicada en el paso (1b) es en al menos 10 V más grande 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 realizan preferentemente dentro de un baño de laca de inmersión usado que contiene la composición de revestimiento (A).

Paso (1a)

Durante la realización del paso (1a) se forma una correspondiente capa enriquecida con bismuto como una capa de deposición previa sobre el sustrato eléctricamente conductor, que puede detectarse por ejemplo mediante análisis de fluorescencia por rayos X y puede cuantificarse. El bismuto debe encontrarse a este respecto no forzosamente en forma trivalente, si no que puede encontrarse como alternativa o adicionalmente también en otros estados de oxidación. Esta capa de deposición previa está en particular en gran parte libre de componentes (A1) y eventualmente (A2) y/o (A3) y/o (A5) contenidos en la composición de revestimiento. La capa enriquecida en bismuto así formada ejerce preferentemente una acción de protección frente a la corrosión, que está más marcada cuanto mayor sea la aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m^2 de superficie). Se prefieren aplicaciones 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^2 de superficie.

Preferentemente se realiza el paso (1a) con 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 preferente se realiza el paso (1a) con 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 durante 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 asciende la duración a este respecto a como máximo 300 segundos, de manera especialmente preferente a como máximo 250 segundos y en particular a como máximo 150 segundos. La duración designa a este respecto en cada caso el intervalo de tiempo, durante el cual se mantiene la correspondiente tensión durante la realización del paso (1a).

En una forma de realización preferente se aplica la tensión aplicada en el paso (1a) durante 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) durante una duración de al menos 10 segundos, puede realizarse de manera galvanostática (corriente regulada de manera constante). Como alternativa puede realizarse este ajuste sin embargo también de manera potencioestática (tensión regulada de manera constante), realizándose el paso (1a) en una corriente de deposición o en un intervalo de corriente de deposición, que corresponde a una correspondiente tensión en un intervalo de 1 a 50 V. Preferentemente se encuentra una corriente de deposición de este tipo 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 usan tales corrientes de deposición

dentro del paso (1a) cuando se usan sustratos que presentan una superficie en el intervalo de 300 a 500 cm², en particular de 350 a 450 cm² o 395 a 405 cm².

- 5 Preferentemente asciende la densidad de corriente de deposición en el paso (1a) a al menos 1 A/m², de manera especialmente preferente a al menos 2 A/m² y en particular a al menos 3 A/m², preferentemente sin embargo en cada caso a no más de 20 A/m², de manera especialmente preferente en cada caso a no más de 10 A/m².

- 10 Preferentemente se aplica la densidad de corriente de deposición o la corriente de deposición en el paso (1a) a este respecto durante 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 asciende la duración a este respecto a como máximo 300 segundos, de manera especialmente preferente a como máximo 250 segundos y en particular a como máximo 150 segundos. En otra forma de realización preferente se aplica la densidad de corriente de deposición aplicada en el paso (1a) o la corriente de deposición durante 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.

- 20 La tensión o bien la corriente de deposición o la densidad de corriente de deposición puede mantenerse constante a este respecto durante la duración mencionada. La tensión o bien la corriente de deposición o la densidad de corriente de deposición puede adoptar como alternativa sin embargo también durante la duración de deposición dentro del paso (1a) valores distintos dentro de los valores mínimos y máximos indicados en el intervalo de 1 a 50 V, por ejemplo puede oscilar en vaivén o puede aumentar en forma de rampa o en forma escalonada desde la tensión de deposición mínima hasta la máxima.

- 30 El ajuste de la tensión o bien de la corriente de deposición o de la densidad de corriente de deposición durante la realización del paso (1a) puede realizarse "de manera repentina", o sea por ejemplo mediante correspondiente conmutación en un rectificador, lo que requiere una cierta duración mínima condicionada de manera técnica para alcanzar la tensión teórica. El ajuste puede realizarse sin embargo también en forma de una rampa, o sea al menos aproximadamente de manera continua y preferentemente de manera lineal durante un espacio 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. También es posible a este respecto un aumento de la tensión en forma escalonada, manteniéndose en cada escalón de tensión preferentemente un cierto tiempo de retención con esta tensión, por ejemplo 1, 5, 10 o 20 segundos. También es posible una combinación de rampas y escalones.

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

45 *Paso (1b)*

- 50 Durante la realización del paso (1b) se forma sobre la capa de deposición previa obtenida tras el paso (1a) el propio revestimiento de laca de inmersión mediante deposición de los componentes de laca de inmersión, en particular (A1) y eventualmente (A2) y/o (A5). También este revestimiento contiene bismuto en forma trivalente o como alternativa o adicionalmente en otros estados de oxidación del bismuto existente, que puede actuar como catalizador en una etapa de curado o bien etapa de reticulación (6) opcional posterior del procedimiento de acuerdo con la invención. Por tanto puede prescindirse en la preparación de la composición de revestimiento (A) preferentemente de la introducción de un catalizador de este tipo.

- 55 Preferentemente se realiza el paso (1b) con 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.

- 60 Preferentemente se aplica en el paso (1b) en un intervalo temporal en el intervalo de 0 a 300 segundos tras finalizar la realización del paso (1a), una tensión en el intervalo de 50 a 400 V, preferentemente contra un contraelectrodo inerte, sin embargo con la condición de que esta tensión aplicada en el paso (1b) sea al menos 10 V más grande que la tensión aplicada previamente en el paso (1a). Preferentemente se mantiene esta tensión en el intervalo de la realización del paso (1b) durante un espacio 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 mencionado intervalo de tensión de 50 a 400 V con la condición mencionada anteriormente.

La tensión aplicada en el paso (1b) se aplica preferentemente durante 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 asciende la duración a este respecto a como máximo 300 segundos, de manera especialmente preferente a como máximo 250 segundos y en particular a como máximo 150 segundos. La duración designa a este respecto en cada caso el intervalo de tiempo durante el cual se mantiene la correspondiente tensión durante la realización del paso (1b).

En una forma de realización preferente se aplica la tensión aplicada en el paso (1b) durante 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 la tensión desde el paso (1a) hacia el paso (1b) puede realizarse “de manera repentina”, o sea por ejemplo mediante correspondiente conmutación en un rectificador, lo que requiere una cierta duración mínima condicionada de manera técnica para alcanzar la tensión teórica. El aumento de la tensión puede realizarse sin embargo también en forma de una rampa, o sea al menos aproximadamente de manera continua durante un espacio 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. También es posible a este respecto un aumento de la tensión en forma escalonada, manteniéndose en cada escalón de tensión preferentemente un cierto tiempo de retención con esta tensión, por ejemplo 1, 5, 10 o 20 segundos. También es posible una combinación de rampas y escalones.

La indicación de un espacio de tiempo tal como por ejemplo de un espacio de tiempo en el intervalo de 10 a 300 segundos para la aplicación de la tensión en el paso (1b) en un intervalo de 50 a 400 V puede significar que ésta se mantenga constante durante el mencionado espacio de tiempo. La tensión puede adoptar, como alternativa sin embargo también durante la duración de la deposición en el intervalo del paso (1b), diferentes valores dentro de los valores mínimos y máximos indicados en el intervalo de 50 a 400 V, por ejemplo puede oscilar en vaivén o puede aumentar en forma de rampa o 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 bien con una tensión por debajo del valor mínimo entre dos pulsos. La duración del pulso puede encontrarse por ejemplo en el intervalo de 0,1 a 10 segundos. Como “espacio de tiempo” para la deposición se considera entonces preferentemente la suma de las duraciones en las que la tensión de deposición se encuentra dentro de los valores máximos y mínimos mencionados en la realización de la etapa (1b). Las rampas y los pulsos pueden combinarse también entre sí.

Otras etapas de procedimiento opcionales

Eventualmente comprende el procedimiento de acuerdo con la invención además una etapa (2), que sigue preferentemente a la etapa (1), que incluye tal como se ha expuesto anteriormente dos pasos (1a) y (1b), concretamente

(2) una puesta en contacto del sustrato revestido al menos parcialmente con la composición de revestimiento (A) con una composición acuosa de sol-gel antes de un curado de la composición de revestimiento (A) depositada.

El experto conoce los términos “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 de 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 que pueden hidrolizarse tal como por ejemplo dos grupos X^1 hidrolizarse, y que presenta eventualmente además al menos un resto orgánico que no puede hidrolizarse tal como por ejemplo R^1 , con agua con hidrólisis y condensación. Los al menos dos grupos hidrolizables están unidos a este respecto preferentemente en cada caso directamente con el al menos un átomo de metal y/o al menos un átomo de semimetal contenido en el al menos un compuesto de partida en cada caso por medio de un enlace sencillo. Debido a la presencia del resto orgánico que no puede hidrolizarse tal como por ejemplo R^1 puede designarse una composición de sol-gel usada de acuerdo con la invención de este tipo también como “composición de híbrido sol-gel”.

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

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

en el que R^1 en esto representa un resto orgánico que no puede hidrolizarse, que presenta al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que está constituido por grupos amino primarios, grupos amino secundarios, grupos epóxido, y grupos que presentan un doble enlace etilénicamente insaturado,

en particular al menos un compuesto $\text{Si}(\text{X}^1)_3(\text{R}^1)$, en el que R^1 en esto representa un resto orgánico que no puede hidrolizarse, que presenta al menos un grupo epóxido como un grupo funcional reactivo, y en el que X^1 representa un grupo que puede hidrolizarse tal como por ejemplo un grupo O-alquilo C_{1-6} y además eventualmente al menos otro compuesto $\text{Si}(\text{X}^1)_3(\text{R}^1)$, en el que R^1 en esto representa un resto orgánico que no puede hidrolizarse, que presenta al menos un grupo funcional reactivo seleccionado del grupo que está constituido por grupos amino primarios y grupos amino secundarios, y en el que X^1 representa un grupo que puede hidrolizarse tal como por ejemplo un grupo O-alquilo C_{1-6} ,

y eventualmente al menos un compuesto $\text{Si}(\text{X}^1)_4$, en el que X^1 representa un grupo que puede hidrolizarse tal como por ejemplo un grupo O-alquilo C_{1-6} ,

y eventualmente al menos un compuesto $\text{Si}(\text{X}^1)_3(\text{R}^1)$, en el que R^1 en esto representa un resto orgánico que no puede hidrolizarse, que no presenta ningún grupo funcional reactivo tal como por ejemplo un resto alquilo C_{1-10} , y en el que X^1 representa un grupo que puede hidrolizarse tal como por ejemplo un grupo O-alquilo C_{1-6} ,

y eventualmente al menos un compuesto $\text{Zr}(\text{X}^1)_4$, en el que X^1 representa un grupo que puede hidrolizarse tal como por ejemplo un grupo O-alquilo C_{1-6} ,

con agua.

Preferentemente comprende el procedimiento de acuerdo con la invención además una etapa (3), que sigue preferentemente a la etapa (1) o a la etapa (2), concretamente un

(3) lavado del sustrato revestido al menos parcialmente con la composición de revestimiento acuosa (A), que puede obtenerse tras la etapa (1) o etapa (2), con agua y/o con ultrafiltrado.

El término "ultrafiltrado" o bien "ultrafiltración" en particular en relación con el lacado electroforético por inmersión lo conoce el experto y por ejemplo está definido en Römpp Lexikon, Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag 1998.

La realización de la etapa (3) permite la reconducción del exceso de partes constituyentes, que se encuentran tras la etapa (1) sobre el sustrato revestido al menos parcialmente, de la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención en el baño de laca de inmersión.

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

(4) puesta en contacto del sustrato revestido al menos parcialmente con la composición de revestimiento acuosa (A), que puede obtenerse tras la etapa (1) o etapa (2) o etapa (3), con agua y/o ultrafiltrado, preferentemente durante una duración de 30 segundos hasta una hora, de manera especialmente preferente durante una duración de 30 segundos hasta 30 minutos.

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

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

Preferentemente es la solución acuosa del al menos un catalizador de reticulación (V) una solución acuosa de un compuesto de bismuto tal como por ejemplo una solución acuosa que contiene un compuesto que presenta bismuto trivalente. Preferentemente se aplica en el sustrato eléctricamente conductor usado durante la realización de la etapa (4a) opcional una tensión catódica contra un ánodo, de manera especialmente preferente en un intervalo de 4 V a 100 V. La realización de la etapa (4a) permite una reticulación eficaz para el caso de que quede una cantidad demasiado baja del componente (A3) en la composición de revestimiento tras la realización del paso (1a) de la etapa (1), para que se deposite en el paso (1b).

En una forma de realización preferente comprende el procedimiento de acuerdo con la invención además al menos una etapa (5), que sigue preferentemente a la etapa (1) y/o (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a), sin embargo se realiza preferentemente aún antes de una etapa (6) opcional, concretamente la

- 5 (5) aplicación al menos de otra capa de laca sobre el sustrato revestido al menos parcialmente con la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención, que puede obtenerse tras la etapa (1) y/o (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a).

10 Por medio de la etapa (5) pueden aplicarse una o varias capas de laca adicionales sobre el sustrato revestido al menos parcialmente con la composición de revestimiento (A) y que puede obtenerse tras la etapa (1) y/o (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a). Si deben aplicarse varias etapas, puede repetirse con frecuencia la etapa (5) de manera correspondiente. Ejemplos de otras capas de laca que van a aplicarse son por ejemplo capas de laca base, capas de imprimación y/o capas de laca de cubierta de uno o varios estratos. A este respecto puede curarse la
15 composición de revestimiento acuosa (A) aplicada de acuerdo con la etapa (1), eventualmente después de que se haya sometido a un lavado posterior con una composición de sol-gel acuosa 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 tras la realización de la etapa (4) y/o (4a), realizándose este curado tal como se describe a continuación de acuerdo con una etapa (6), antes de que se aplique otra capa tal como una capa de laca base, capa de imprimación y/o una capa de laca de cubierta de uno o varios estratos. Como alternativa puede no curarse sin embargo la composición de revestimiento acuosa (A)
20 aplicada de acuerdo con la etapa (1), eventualmente después de que se haya sometido a un lavado posterior con una composición de sol-gel acuosa de acuerdo con la etapa (2) y/o un lavado opcional con agua y/o ultrafiltrado (de acuerdo con la etapa (3)) y/o tras la realización de la etapa (4) y/o (4a), si no que en primer lugar puede aplicarse otra capa tal como una capa de laca base, capa de imprimación y/o una capa de laca de cubierta de uno o varios estratos ("procedimiento húmedo-en-húmedo"). Tras la aplicación de esta(s) otra(s) capa(s) se cura en este caso el sistema total así obtenido, pudiéndose realizar este curado tal como se describe a continuación preferentemente de
25 acuerdo con una etapa (6).

En una forma de realización preferente comprende el procedimiento de acuerdo con la invención además al menos una etapa (6), concretamente un

- 30 (6) curado de la composición de revestimiento acuosa (A) aplicada sobre el sustrato al menos parcialmente tras la etapa (1) y/o eventualmente (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a) o del revestimiento aplicado sobre el sustrato al menos parcialmente tras la etapa (1) y/o eventualmente (2) y/o (3) y/o (4) y/o (4a) y/o (5).

35 La etapa (6) del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente por medio de secado al horno tras la etapa (1) o eventualmente (2) o eventualmente sólo tras al menos otra etapa (5). La etapa (6) se realiza preferentemente en un horno. El curado se realiza 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) se realiza preferentemente durante una duración de al menos 2 minutos a 2 horas, de manera especialmente preferente durante una duración
40 de al menos 5 minutos a 1 hora, de manera muy especialmente preferente durante una duración de al menos 10 minutos a 30 minutos.

Uso

- 45 Otro objeto de la presente invención es un uso de la composición de revestimiento acuosa (A) usada en el procedimiento de acuerdo con la invención para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca electroforética de inmersión.

50 Todas las formas de realización preferentes descritas en el presente documento en relación con la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención son también formas de realización preferentes de la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención en cuanto a su uso para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca electroforética de inmersión.

- 55 Sustrato revestido al menos parcialmente

Otro objeto de la presente invención es un sustrato eléctricamente conductor revestido al menos parcialmente con la composición de revestimiento acuosa (A) usada de acuerdo con la invención.

- 60 Otro objeto de la presente invención es un objeto preferentemente metálico fabricado a partir de al menos un sustrato de este tipo o pieza de construcción preferentemente metálica fabricada a partir de al menos un sustrato de este tipo.

65 Tales objetos pueden ser por ejemplo bandas metálicas. Tales piezas de construcción pueden ser por ejemplo carrocerías y sus partes de automóviles tal como automóviles, camiones, motocicletas y autobuses, y piezas de

construcción de productos domésticos eléctricos o también piezas de construcción del sector de los revestimientos de aparatos, revestimientos de fachadas, revestimientos de cubierta o perfiles de ventana.

Procedimientos de determinación

1. Prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS

La prueba de niebla salina sirve para la determinación de la estabilidad frente a la corrosión de un revestimiento sobre un sustrato. La prueba de niebla salina se realiza de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS (fecha: 1.9.2012) para el sustrato de acero laminado en frío (CRS), eléctricamente conductor revestido con una composición de revestimiento de acuerdo con la invención o con una composición de revestimiento de comparación. Las muestras que van a someterse a estudio se colocan a este respecto en una cámara, en la que a una temperatura de 35 °C continuamente durante una duración de 504 o bien 1008 horas se pulveriza una solución de cloruro de sodio al 5 % con valor de pH controlado en el intervalo de 6,5 a 7,2. La niebla se condensa sobre las muestras que van a someterse a estudio y cubre éstas con una película acuosa salina de acción corrosiva.

Tras la realización de la prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS pueden someterse a estudio las muestras para la evaluación de su grado de ampollamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-2 (fecha 1.1.2004). La evaluación se realiza por medio de valores característicos en el intervalo de 0 (bajo grado de ampollamiento) a 5 (muy alto grado de ampollamiento), determinándose tanto la frecuencia de las ampollas como también el tamaño de las ampollas.

Si se raya el revestimiento de las muestras que van a someterse a estudio aún antes de la prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS con un corte de cuchillo hasta el sustrato, entonces pueden someterse a estudio las muestras con respecto a su grado de infiltración de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 (fecha 1.3.2013), dado que el sustrato se corroe durante la prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS a lo largo de la línea de rayado. Este estudio se realiza tras la realización de la prueba de niebla salina durante una duración de 504 h o durante una duración de 1008 h. Mediante el proceso de corrosión progresivo se infiltra en el revestimiento durante la prueba de manera más o menos intensa. El grado de infiltración en [mm] es una medida de la estabilidad del revestimiento contra la corrosión.

2. Corrosión filiforme de acuerdo con la norma DIN EN 3665

La determinación de la corrosión filiforme sirve para la determinación de la estabilidad frente a la corrosión de un revestimiento sobre un sustrato. Esta determinación se realiza de acuerdo con la norma DIN EN 3665 (1.8.1997) para el sustrato de aluminio (ALU) eléctricamente conductor revestido con una composición de revestimiento de acuerdo con la invención o con una composición de revestimiento de comparación durante una duración de 1008 h. A este respecto se infiltra en el respectivo revestimiento, partiendo de una lesión en forma de línea del revestimiento, en forma de una corrosión inferior en forma de línea o hilo. La longitud de hilo máxima en [mm] se mide a este respecto de acuerdo con la norma DIN EN 3665 (procedimiento 3). La longitud de hilo promedio en [mm] se determina a este respecto de acuerdo con PAPP WT 3102 (Daimler) (fecha 21.12.2006). La longitud de hilo máxima y promedio son una medida de la estabilidad del revestimiento contra la corrosión.

3. Ensayo de clima alternante VDA según VDA 621-415

Este ensayo de clima alternante sirve para la determinación de la estabilidad frente a la corrosión de un revestimiento sobre un sustrato. El ensayo de clima alternante se realiza para el sustrato de acero laminado en frío (CRS), eléctricamente conductor revestido con una composición de revestimiento usada de acuerdo con la invención o con una composición de revestimiento de comparación. El ensayo de clima alternante se realiza a este respecto en 6 o 10 denominados ciclos. Un ciclo está constituido a este respecto por en total 168 horas (1 semana) y comprende

- a) 24 horas de una prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS (fecha: 1.9.2012),
- b) seguida de 8 horas de un almacenamiento incluyendo calentamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, procedimiento AHT,
- c) seguido de 16 horas de un almacenamiento incluyendo enfriamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, procedimiento AHT,
- d) triple repetición de b) y c) (en total por tanto 72 horas), y
- e) 48 horas de un almacenamiento incluyendo enfriamiento en cámara de clima aireada de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, procedimiento AHT.

Si se raya la composición de revestimiento en cada caso secada al horno de las muestras que van a someterse a estudio aún antes de la realización del ensayo de clima alternante con un corte de cuchillo hacia el sustrato, entonces pueden someterse a estudio las muestras en cuanto a su grado de infiltración de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8, dado que el sustrato se corroe durante la realización del ensayo de clima alternante a lo largo

de la línea de rayado. Mediante el proceso de corrosión progresivo se infiltra en el revestimiento durante la prueba de manera más o menos intensa. El grado de infiltración en [mm] es una medida de la estabilidad del revestimiento.

4. *Análisis de fluorescencia por rayos X (RFA) para la determinación del peso de capa*

El peso de capa (en mg por m² de superficie) del revestimiento que va a someterse a estudio se determina por medio de análisis de fluorescencia por rayos X (RFA) según la norma DIN 51001 (fecha: agosto 2003). De esta manera puede determinarse por ejemplo el contenido en bismuto o bien la aplicación de capa de bismuto de un revestimiento tal como por ejemplo el revestimiento obtenido tras el paso (1a) de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención. De manera análoga puede determinarse también el respectivo contenido en otros elementos tal como por ejemplo zirconio. Las señales obtenidas en la realización de los análisis de fluorescencia por rayos X se corrigen en un fondo medido por separado de una muestra de referencia no revestida. Se determinan tasas de recuento en bruto (en k recuentos por segundo) en cada caso de los elementos que van a determinarse tal como bismuto. De las respectivas tasas de recuento en bruto así determinadas de la respectiva muestra se substraen las tasas de recuento en bruto de los respectivos elementos de una muestra de referencia (sustrato no revestido) y se obtienen así las tasas de recuento netas de los elementos que van a determinarse. Éstas se convierten por medio de una función de transferencia específica del elemento (obtenida de una medición de calibración) en pesos de capa (mg/cm²). Si se aplican varias capas, entonces se determina tras cada aplicación el respectivo peso de capa. Con una siguiente capa cuenta entonces en cada caso la tasa de recuento en bruto de la capa anterior como referencia. Por medio de este procedimiento de determinación se realiza la determinación del contenido en bismuto del revestimiento obtenido tras el paso (1a) de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención.

5. *Ensayo de clima alternante PV 210*

Este ensayo de clima alternante PV 210 sirve para la determinación de la estabilidad frente a la corrosión de un revestimiento sobre un sustrato. El ensayo de clima alternante se realiza para el sustrato de acero laminado en frío (CRS), eléctricamente conductor revestido con el procedimiento de acuerdo con la invención o con un procedimiento de comparación. El ensayo de clima alternante se realiza a este respecto en 30 así denominados ciclos. Un ciclo (24 horas) está constituido a este respecto por 4 horas de una prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS (fecha: 1.9.2012), 4 horas de un almacenamiento incluyendo enfriamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005 (procedimiento AHT) y 16 horas de un almacenamiento incluyendo calentamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, procedimiento AHT a 40 ± 3 °C y una humedad del aire del 100 %. Tras 5 ciclos se realiza en cada caso una pausa de reposo de 48 horas incluyendo enfriamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 6270-2 de septiembre de 2005, procedimiento AHT. 30 ciclos corresponden por consiguiente a una duración de en total 42 días.

Si se raya el revestimiento de las muestras que van a someterse a estudio aún antes de la realización del ensayo de clima alternante con un corte de cuchillo hacia el sustrato, entonces pueden someterse a estudio las muestras en cuanto a su grado de infiltración de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 (fecha 1.3.2013), dado que el sustrato se corroe durante la realización del ensayo de clima alternante a lo largo de la línea de rayado. Mediante el proceso de corrosión progresivo se infiltra en el revestimiento durante la prueba de manera más o menos intensa. El grado de infiltración en [mm] es una medida de la estabilidad del revestimiento.

Tras la realización del ensayo de clima alternante pueden someterse a estudio las muestras para la evaluación de su grado de ampollamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-2 (fecha 1.1.2004). La evaluación se realiza por medio de valores característicos en el intervalo de 0 (bajo grado de ampollamiento) a 5 (muy alto grado de ampollamiento).

6. *Determinación del residuo de tamizado*

Se dosificaron 200 ml de en total 5 l de la composición de revestimiento (A) o de una composición de comparación a la temperatura del baño de inmersión seleccionada en un vaso de plástico de 350 ml (vaso de plástico R 350 de la empresa Kautex, diámetro de base 7 cm) (hasta la cuarta raya desde abajo) e inmediatamente se vierten de una vez en el tamiz preparado, que se prepara mediante inmovilización de un tejido de tamiz pesado (10 x 10 cm de tamaño de tamiz de nailon n.º 11, ancho de malla 31 µm) entre dos vasos deslizados uno en otro (vaso de plástico R 350 de la empresa Kautex, diámetro de base 7 cm). El tiempo de paso se determina desde el inicio de la introducción hasta el final del paso. Entonces se vierte el resto de la mezcla base de 5 l por el vaso de tamiz. El cubo se lava posteriormente con agua desionizada, hasta que ya no se adhieren residuos en el cubo. El agua de lavado se vierte igualmente por el vaso de tamiz. Mediante sacudida lateral por medio de una barra agitadora o similar puede evitarse una obstrucción del tamiz. Con un frasco pulverizador lleno con agua desionizada se lava bien posteriormente el tejido de tamiz y el residuo de tamizado, se separa el tejido de tamiz de los vasos de plástico y se coloca, de nuevo fijado con el clip, sobre la cubierta pesada previamente y se seca durante 90 min a 60 °C. A continuación se pesa de nuevo la cubierta del recipiente con el tamiz y por consiguiente se determina el residuo de tamizado. Para materiales estables es el tiempo de paso de la muestra de tamiz < 20 s (en orden). El residuo de

tamizado se indica en mg por 1 l de material de baño. Un residuo de tamizado de < 50 mg/l puede designarse como bueno, un residuo de tamizado de > 50 mg/l como preocupante.

7. Espectrometría de emisión atómica (ICP-OES) para la determinación de la cantidad total del bismuto contenido en la composición de revestimiento (A).

El contenido en elementos determinados de una muestra que va a someterse a estudio tal como por ejemplo el contenido en bismuto se determina por medio de espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado de manera inductiva (ICP-OES) de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11885 (fecha: septiembre 2009). Para ello se toma una muestra de la composición de revestimiento (A) o de una composición de comparación y se realiza una disgregación por microondas de esta muestra: según esto se pesa una muestra de la composición de revestimiento (A) o de una composición de comparación y se separan las partes constituyentes volátiles de esta muestra mediante calentamiento con un aumento de la temperatura lineal desde 18 °C hasta 130 °C en el intervalo 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 cualquiera de los ácidos mencionados) y entonces se realiza una disgregación por microondas con un aparato de la empresa Berghof (aparato Speedwave IV). Durante la disgregación se calienta la mezcla de muestra en el intervalo de 20 a 30 minutos hasta una temperatura de 250 °C y se mantiene esta temperatura durante 10 minutos. Tras la disgregación debe ser la mezcla de muestra que queda una solución transparente sin proporción de cuerpos sólidos. Por medio de ICP-OES de acuerdo con la norma DIN EN ISO 11885 se determina entonces el contenido total de bismuto de la muestra. Ésta se excita térmicamente en un plasma de argón generado por un campo de alta frecuencia y la luz emitida debido a transiciones de electrones se vuelve visible como línea espectral de la correspondiente longitud de onda y se analiza con un sistema óptico. A este respecto existe una relación lineal entre la intensidad de la luz emitida y la concentración del correspondiente elemento tal como bismuto. Antes de la realización se realizan por medio de patrones de elementos conocidos (patrones de referencia), las mediciones de calibración dependiendo de la respectiva muestra que va a someterse a estudio. Por medio de estas calibraciones pueden determinarse concentraciones de soluciones desconocidas tal como la concentración de la cantidad de bismuto tal como por ejemplo la cantidad de bismuto trivalente (A4) en la muestra.

Los ejemplos siguientes sirven para la explicación de la invención, sin embargo no han de interpretarse de manera limitativa.

Siempre que no se mencione de otra forma, en el caso de las siguientes indicaciones en porcentajes en cada caso se trata de porcentajes en peso.

Ejemplos y ejemplos de comparación

1. Preparación de composiciones de revestimiento acuosas usadas de acuerdo con la invención (Z1, Z2, Z3 y Z4 así como Z5) así como de una composición de revestimiento acuosa de comparación (Z6)

Una dispersión acuosa de un aglutinante y de un agente de reticulación (producto que puede obtenerse comercialmente CathoGuard® 520 de la empresa BASF con un contenido en cuerpos sólidos del 37,5 % en peso), una pasta de pigmento (producto que puede obtenerse comercialmente CathoGuard® 520 de la empresa BASF con un contenido en cuerpos sólidos del 65,0 % en peso) y proporciones de agua desionizada se añaden conjuntamente a una composición de revestimiento de comparación (Z6) y se mezclan con agitación a temperatura ambiente (18-23 °C). A este respecto se usan en total 2275 g de CathoGuard® 520, 295 g de pasta de pigmento Catho-Guard® 520 y 2430 g de agua desionizada. La pasta de pigmento usada para la preparación de Z6 CathoGuard® 520 de la empresa BASF contiene subnitrato de bismuto.

La preparación de las composiciones de revestimiento acuosas usadas de acuerdo con la invención (Z1, Z2, Z3 y Z4 así como Z5) se realiza de manera análoga a la preparación de la composición de revestimiento de comparación (Z6), con la diferencia de que en lugar de la pasta de pigmento que puede obtenerse comercialmente CathoGuard® 520 de la empresa BASF se usa una pasta de pigmento P1, y que adicionalmente se introduce conjuntamente en cada caso un compuesto que contiene bismuto(III) soluble en agua en la preparación en cada una de las composiciones de revestimiento acuosas (Z1, Z2, Z3 y Z4 así como Z5). La preparación de la pasta de pigmento usada P1 se realiza a este respecto de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE 10 2008 016 220 A1, página 7, tabla 1, variante B, prescindiéndose sin embargo en el presente caso para la preparación de la pasta de pigmento P1 del uso de subnitrato de bismuto. Por consiguiente no contiene la pasta de pigmento P1 ningún subnitrato de bismuto. Como compuesto que contiene bismuto(III) soluble en agua se usa o bien L-(+)-lactato de bismuto (Bi1) con un contenido en bismuto del 11,7 % en peso o lactato de bismuto (Bi2), estando presente como componente lactato una mezcla de D-lactato y L-lactato, con un contenido en bismuto del 9,2 % en peso, o dimetilpropionato de bismuto (Bi3) con un contenido en bismuto del 11,9 % en peso.

A este respecto se usan en total

- 2130 g de CathoGuard® 520, 306 g de P1, 2496 g de agua desionizada así como 68 g de Bi1 en el caso de (Z1)

- 2130 g de CathoGuard® 520, 306 g de P1, 2477 g de agua desionizada así como 87 g de Bi2 en el caso de (Z2)
- 2215 g de CathoGuard® 520, 295 g de P1, 2430 g de agua desionizada así como 60 g de Bi3 en el caso de (Z3)
- 2215 g de CathoGuard® 520, 295 g de P1, 2410 g de agua desionizada así como 80 g de Bi3 en el caso de (Z4)
- 2215 g de CathoGuard® 520, 295 g de P1, 2390 g de agua desionizada así como 100 g de Bi3 en el caso de (Z5).

La preparación de Bi1, Bi2 y Bi3 se realiza a este respecto tal como se describe a continuación:

Preparación de Bi1

Una mezcla de ácido L-(+)-láctico (al 88 % en peso) (613,64 g) y agua desionizada (1314,00 g) se dispone y se calienta hasta 70 °C con agitación. Se añaden 155,30 g de óxido de bismuto(III) a esta mezcla, pudiendo aumentar la temperatura de la mezcla resultante hasta 80 °C. Tras una hora se añaden otros 155,30 g de óxido de bismuto(III) a esta mezcla, pudiendo aumentar la temperatura de la mezcla resultante de nuevo hasta 80 °C. Tras otra hora se añaden otros 155,30 g de óxido de bismuto(III) a esta mezcla y la mezcla resultante se agita durante 3 horas adicionales. Entonces se realiza una adición de 1003 g de agua desionizada con agitación. Eventualmente se enfría la mezcla resultante tras esta duración hasta una temperatura en el intervalo de 30 a 40 °C, siempre que no debería alcanzarse aún esta temperatura. A continuación se filtra la mezcla de reacción (filtro de leco profundo T1000) y se usa el filtrado como Bi1.

Preparación de Bi2

La preparación sigue de manera análoga el procedimiento descrito para Bi1, con la diferencia de que en lugar de ácido L-(+)-láctico se disponen 901,00 g de ácido láctico (mezcla de ácido D-láctico y L-láctico) en 2000 g de agua desionizada. Además, tras finalizar la adición del óxido de bismuto(III) y tres horas de agitación se añaden 1858 g de agua desionizada.

Preparación de Bi3

La preparación sigue de manera análoga el procedimiento descrito para Bi1, con la diferencia de que en lugar de ácido L-(+)-láctico se disponen 469,00 g de ácido dimetilpropiónico en 1077 g de agua desionizada. La adición de óxido de bismuto(III) se realiza de manera análoga en tres cargas, usándose sin embargo 77,67 g de óxido de bismuto(III) por carga. Además, la mezcla obtenida tras finalizar la adición del óxido de bismuto(III) y tres horas de agitación se filtra tras enfriamiento opcional hasta una temperatura en el intervalo de 30 a 40 °C directamente sin otra adición de agua desionizada.

La tabla 1 proporciona un resumen de las composiciones de revestimiento acuosas Z1, Z2, Z3 y Z4 así como Z5 de acuerdo con la invención así obtenidas y de la composición de revestimiento acuosa de comparación Z6:

Tabla 1.

Ejemplos Z1-Z5 así como ejemplo de comparación Z6	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6*
CathoGuard® 520 / % en peso	42,60	42,60	44,30	44,3	44,3	45,50
Bi1 / % en peso	1,37	-	-	-	-	-
Bi2 / % en peso	-	1,74	-	-	-	-
Bi3 / % en peso	-	-	1,20	1,60	2,00	-
agua desionizada / % en peso	49,91	49,54	48,60	48,20	47,80	48,60
pasta de pigmento CathoGuard® 520 / % en peso	-	-	-	-	-	5,90
pasta de pigmento P1 / % en peso	6,12	6,12	5,9	5,9	5,9	-
valor de pH	5,93	5,52	5,52	5,30	5,30	5,30
conductividad / mS/cm	2,35	2,23	2,50	2,70	2,40	2,19
* = no de acuerdo con la invención						

Los respectivos valores de pH y conductividades se determinan a una temperatura de Z1-Z5 o bien Z6 en el intervalo de 17,5 a 20,9 °C.

2. Preparación de sustratos eléctricamente conductores revestidos por medio de una de las composiciones de revestimiento acuosas usadas de acuerdo con la invención Z1-Z5 o de la composición de revestimiento de comparación Z6

Las composiciones de revestimiento acuosas Z1-Z5 así como la composición de revestimiento de comparación Z6 se aplican en cada caso como revestimientos de laca de inmersión sobre distintos sustratos. A este respecto se

aplica cada una de las composiciones Z1-Z5 o bien Z6 directamente tras su preparación sobre los distintos sustratos.

Se usan en cada caso tres tipos de chapas de ensayo, concretamente T1 (acero galvanizado por inmersión (HDG)) y T2 (aluminio (ALU)) así como T3 (acero laminado en frío (CRS)) como ejemplos de sustratos eléctricamente conductores. Cada lado de las chapas en cada caso usadas presenta una superficie de 10,5 cm · 19 cm, de modo que resulta una superficie total de aprox. 400 cm².

Éstas se limpian en primer lugar en cada caso mediante inmersión de las chapas en un baño que contiene una solución acuosa que contiene los productos que pueden obtenerse comercialmente Ridoline 1565-1 (3,0 % en peso) y Ridosol 1400-1 (0,3 % en peso) de la empresa Henkel así como agua (96,7 % en peso) durante una duración de 1,5 a 3 minutos a una temperatura de 62 °C. Después se realiza una limpieza mecánica (por medio de pincelado) y las chapas se sumergen a continuación a su vez durante una duración de 1,5 minutos de nuevo en el baño.

Los sustratos limpiados de esta manera se enjuagan a continuación con agua (durante la duración de 1 minuto) y agua desionizada (durante la duración de 1 minuto).

Directamente después se aplica sobre cada chapa T1, T2 o bien T3 una de las composiciones de revestimiento acuosas usadas de acuerdo con la invención Z1 a Z5 o una composición de revestimiento de comparación Z6, sumergiéndose la respectiva chapa en cada caso en un correspondiente baño de laca de inmersión que contiene una de las composiciones Z1 a Z5 o bien Z6. A este respecto presenta el baño de laca de inmersión en cada caso una temperatura de baño de 32 °C o 38 °C (32 °C respectivamente en el caso de Z1, Z2 y Z6 y 38 °C respectivamente en el caso de Z3 a Z5). La velocidad de agitación asciende en cada caso a 300 revoluciones por minuto (en el caso de Z1, Z2 y Z6), 1400 revoluciones por minuto (en el caso de Z3), 1900 revoluciones por minuto (en el caso de Z4) o 2400 revoluciones por minuto (en el caso de Z5).

El revestimiento en el baño de laca de inmersión se realiza a este respecto según una de las dos alternativas de procedimiento a) o b), seleccionándose los parámetros de procedimiento de las alternativas individuales de modo que tras la realización de la etapa de revestimiento o bien etapa de deposición y tras un secado al horno posterior se consigue un espesor de capa seca de en cada caso 20 µm. La alternativa de procedimiento a) es una alternativa de procedimiento no de acuerdo con la invención, mientras que la alternativa de procedimiento b) es de acuerdo con la invención.

Las alternativas de procedimiento a) y b) se explican a continuación:

Alternativa de procedimiento a) (no de acuerdo con la invención)

La alternativa de procedimiento a) prevé una etapa de deposición o bien etapa de revestimiento, en la que en primer lugar dentro de un intervalo de tiempo de 10 segundos se ajusta una tensión de 260 V, que se mantiene entonces mientras tanto durante una duración y (tiempo de retención y), de modo que se consiga un revestimiento del respectivo sustrato en un espesor de capa seca de 20 µm. El ajuste de la tensión de 260 V se realiza a este respecto elevándose continuamente de manera lineal la tensión dentro del mencionado intervalo de tiempo de 10 segundos por medio de una rampa de tensión desde 0 V hasta 260 V de manera continua. Una tensión de 52 V, es decir una tensión > 50 V, se consigue por consiguiente ya tras 2 segundos.

Alternativa de procedimiento b) (de acuerdo con la invención)

La alternativa de procedimiento b) prevé una etapa de deposición o bien etapa de revestimiento de dos pasos, en la que se aplica en primer lugar una tensión de 4 V durante una duración de 120 segundos (que corresponde al paso (1a)). A continuación de esto se eleva continuamente de manera lineal la tensión aplicada desde 4 V hasta 260 V o hasta 240 V o hasta 220 V durante una duración de en cada caso 10 segundos por medio de una rampa de tensión. Esta tensión de 260 V o 240 V o 220 V se mantiene entonces mientras tanto durante una duración x (tiempo de retención x), de modo que se consiga un revestimiento del respectivo sustrato en un espesor de capa seca de 20 µm.

Un revestimiento de las chapas T1, T2, T3 con las composiciones de revestimiento acuosas usadas de acuerdo con la invención Z1 o Z2 o con la composición de revestimiento de comparación Z6 se realiza en cada caso por medio de cada una de las alternativas de procedimiento a) y b). Un revestimiento de las chapas T1, T2, T3 con las composiciones de revestimiento acuosas usadas de acuerdo con la invención Z3, Z4 o Z5 se realiza en cada caso sólo por medio de la alternativa de procedimiento b) de acuerdo con la invención.

La posterior etapa de secado al horno se realiza de modo que los revestimientos obtenidos se secan al horno en cada caso a 175 °C (temperatura del horno) durante una duración de 25 minutos.

En total se obtienen así 27 sustratos revestidos distintos uno de otro. Las tablas 2a, 2b, 2c, 2d y 2e proporcionan un resumen de los sustratos revestidos así obtenidos.

Tabla 2a - Sustratos revestidos de acuerdo con la alternativa de procedimiento b) de acuerdo con la invención

	Ejemplo T1Z1b*	Ejemplo T1Z2b+	Ejemplo T1Z3b~	Ejemplo T1Z4b/	Ejemplo T1Z5b~	Ejemplo de comparación T1Z6b#
sustrato	T1 (HDG)	T1 (HDG)	T1 (HDG)	T1 (HDG)	T1 (HDG)	T1 (HDG)
composición de revestimiento acuosa usada	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
intervalo de corriente de paso (1a), es decir con una tensión de 4 V durante 120 s / mA	59-130	62-154	70-170	84-182	91-184	36-78
* duración x = 135 s con 260 V + duración x = 120 s con 260 V ~ duración x = 90 s con 220 V / duración x = 90 s con 240 V # duración x = 60 s con 260 V						

Tabla 2b - Sustratos revestidos de acuerdo con la alternativa de procedimiento b) de acuerdo con la invención

	Ejemplo T2Z1b*	Ejemplo T2Z2b+	Ejemplo T2Z3b~	Ejemplo T2Z4b/	Ejemplo T2Z5b~	Ejemplo de comparación T2Z6b#
sustrato	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)
composición de revestimiento acuosa usada	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
intervalo de corriente de paso (1a), es decir con una tensión de 4 V durante 120 s /mA	59-130	62-154	70-170	84-182	91-184	36-78
* duración x = 135 s con 260 V + duración x = 120 s con 260 V ~ duración x = 90 s con 220 V / duración x = 90 s con 240 V # duración x = 60 s con 260 V						

Tabla 2c - Sustratos revestidos de acuerdo con la alternativa de procedimiento b) de acuerdo con la invención

	Ejemplo T3Z1b*	Ejemplo T3Z2b+	Ejemplo T3Z3b~	Ejemplo T3Z4b/	Ejemplo T3Z5b~	Ejemplo de comparación T3Z6b#
sustrato	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)
composición de revestimiento acuosa usada	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
intervalo de corriente de paso (1a), es decir con una tensión de 4 V durante 120 s / mA	59-130	62-154	70-170	84-182	91-184	36-78
*duración x = 135 s con 260 V + duración x = 120 s con 260 V ~ duración x = 90 s con 220 V / duración x = 90 s con 240 V # duración x = 60 s con 260 V						

Tabla 2d - Sustratos revestidos de acuerdo con la alternativa de procedimiento a) no de acuerdo con la invención

	Ejemplo de comparación T1Z1a*	Ejemplo de comparación T1Z2a+	Ejemplo de comparación T1Z6a#	Ejemplo de comparación T2Z1a*	Ejemplo de comparación T2Z2a+	Ejemplo de comparación T2Z6a#
sustrato	T1 (HDG)	T1 (HDG)	T1 (HDG)	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)
composición de revestimiento acuosa usada	Z1	Z2	Z6	Z1	Z2	Z6
* = duración y = 90 s + = duración y = 45 s # = duración y = 60 s						

Tabla 2e - Sustratos revestidos de acuerdo con la alternativa de procedimiento a) no de acuerdo con la invención

	Ejemplo de comparación T3Z1a*	Ejemplo de comparación T3Z2a+	Ejemplo de comparación T3Z6a#
sustrato	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)
composición de revestimiento acuosa usada	Z1	Z2	Z6
* = duración y = 90 s + = duración y = 45 s # = duración y = 60 s			

Los espesores de capa seca de las composiciones de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención o bien composición de revestimiento de comparación secadas al horno sobre los respectivos sustratos ascienden en cada caso a 20 μm .

La aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m^2 de superficie) del revestimiento aplicado por medio del paso (1a) de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención (que corresponde a la primera deposición a 4 V durante 120 s dentro de la variante de procedimiento b)) puede determinarse por medio de análisis de fluorescencia por rayos X.

La tabla 2f proporciona un correspondiente resumen:

Ejemplo / ejemplo de comparación	Contenido en bismuto en [mg/m^2]
ejemplo T1Z1b	79
ejemplo T1Z2b	73
ejemplo T1Z3b	29
ejemplo T1Z4b	48
ejemplo T1Z5b	136
ejemplo de comparación T1Z6b	0
ejemplo T2Z1b	18
ejemplo T2Z2b	27
ejemplo T2Z3b	21
ejemplo T2Z4b	37
ejemplo T2Z5b	34
ejemplo de comparación T2Z6b	0
ejemplo T3Z1b	48
ejemplo T3Z2b	61
ejemplo T3Z3b	40
ejemplo T3Z4b	69
ejemplo T3Z5b	95
ejemplo de comparación T3Z6b	5

Tal como es evidente a partir de la tabla 2f puede conseguirse con todas las composiciones de revestimiento usadas de acuerdo con la invención un revestimiento de al menos 18 mg/m^2 de Bi y hasta 136 mg/m^2 de Bi.

3. Estudio de la acción de protección frente a la corrosión de los sustratos revestidos

Todas las pruebas siguientes se realizaron de manera correspondiente a los procedimientos de determinación indicados anteriormente y/o a la norma correspondiente. Cada valor en la tabla 3a, 3b, 3c o bien 3d es el valor promedio (con desviación estándar) de una determinación triple.

Tabla 3a:

	Ejemplo de comparación T3Z1a	Ejemplo T3Z1b	Ejemplo de comparación T3Z2a	Ejemplo T3Z2b	Ejemplo de comparación T3Z6a	Ejemplo de comparación T3Z6b
infiltración [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 tras 504 h de una prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS	3,0	1,5	2,8	1,2	4,1	4,1
infiltración [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 tras 1008 h de una prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS	7,1	3,3	6,9	4,2	7,9	8,0

Tabla 3b:

	Ejemplo T3Z3b	Ejemplo T3Z4b	Ejemplo T3Z5b
infiltración [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 tras 1008 h de una prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS	5,0	2,2	1,8

Tabla 3c:

	Ejemplo de comparación T3Z1a	Ejemplo T3Z1b	Ejemplo de comparación T3Z2a	Ejemplo T3Z2b	Ejemplo de comparación T3Z6a	Ejemplo de comparación T3Z6b
infiltración [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 tras 6 ciclos de un ensayo de clima alternante VDA según VDA 621-415	6,0	3,2	6,2	3,3	7,2	7,0
infiltración [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 tras 10 ciclos de un ensayo de clima alternante VDA según VDA 621-415	12,2	5,9	12,7	7,5	12,7	12,8

Tabla 3d:

	Ejemplo de comparación T2Z1a	Ejemplo T2Z1b	Ejemplo de comparación T2Z2a	Ejemplo T2Z2b	Ejemplo de comparación T2Z6a	Ejemplo de comparación T2Z6b
longitud de hilo máxima [mm] de acuerdo con la norma DIN EN 3365 tras 1008 h	8,9	8,7	10,1	9,5	12,6	12,4
longitud de hilo promedio [mm] de acuerdo con PAPP WT 3102 tras corrosión filiforme de acuerdo con la norma DIN EN 3365 tras 1008 h	6,8	4,6	6,5	5,1	8,9	7,5

Tal como es evidente a partir de las tablas 3a, 3b y 3c así como 3d, se caracterizan los sustratos revestidos por medio del procedimiento de acuerdo con la invención con una composición de revestimiento acuosa usada de acuerdo con la invención en comparación con los ejemplos de comparación generalmente por una acción de protección frente a la corrosión mejorada. En particular puede distinguirse por ejemplo que la infiltración en [mm] tras la realización del ensayo de clima alternante VDA según VDA 621-415 (ejemplo T3Z1 b frente a ejemplo de comparación T3Z1 a) o bien tras la realización de la prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS (ejemplo T3Z2b frente a ejemplo de comparación T3Z2a) puede resultar en más del 50 % más baja.

4. Otros ensayos de comparación con respecto a sustratos preparados por medio del procedimiento de acuerdo con el documento EP 1884 579 A1

El documento EP 1 884 579 A1 divulga un procedimiento para el revestimiento de sustratos eléctricamente conductores, que prevé una deposición eléctrica de dos pasos de un agente de revestimiento sobre el sustrato. La composición de revestimiento usada contiene a este respecto a diferencia de la composición de revestimiento (A) usada de acuerdo con la invención forzosamente un compuesto de zirconio en una cantidad de 30 a 20.000 ppm y puede contener eventualmente otros compuestos que contienen átomos de metal tal como por ejemplo un compuesto de bismuto. A continuación se muestra que tanto con composiciones de revestimiento que contienen zirconio usadas en el procedimiento de acuerdo con el documento EP 1 884 579 A1 como también con correspondientes composiciones de revestimiento que contienen una combinación de un compuesto de zirconio y un compuesto de bismuto, no puede conseguirse ninguna protección frente a la corrosión suficiente.

4.1 Preparación de composiciones de revestimiento acuosas usadas de acuerdo con la invención así como composiciones de revestimiento acuosas de comparación

Serie de ensayo 1

Se preparan las composiciones de revestimiento acuosas de comparación (Z7) y (Z8) de acuerdo con el procedimiento de preparación descrito en el punto 1 (de la sección "Ejemplos y ejemplos de comparación").

A este respecto se usan en total

- 1015 g de CathoGuard® 520, 135 g de pasta de pigmento CathoGuard® 520, 11 g de aditivo, 3826,6 g de agua desionizada así como 12,4 g de Zr1 (que corresponde a 500 ppm de zirconio) en el caso de (Z7) o bien
- 1015 g de CathoGuard® 520, 135 g de pasta de pigmento CathoGuard® 520, 11 g de aditivo, 3805,6 g de agua desionizada así como 12,4 g de Zr1 (que corresponde a 500 ppm de zirconio) y 21,0 g de Bi1 (que corresponde a 500 ppm de bismuto) en el caso de (Z8).

Como "Zr1" se usa ácido hexafluorozircónico que puede obtenerse comercialmente de la empresa Henkel AG & Co. KGaA (que contiene el 45 % en peso de Zr, con respecto a Zr como metal). El aditivo usado es una solución acuosa de un poli(alcohol vinílico-acetato de vinilo) que puede obtenerse comercialmente de la empresa Clariant (Mowiol® 47-88), que puede prepararse tal como se ha descrito en la página 12, ejemplo 4.1 de la patente europea EP 1 192 226 B1.

La tabla 4a proporciona un resumen de las composiciones de revestimiento acuosas de comparación Z7 y Z8 así obtenidas:

Composiciones de revestimiento de comparación Z7 y Z8	Z7*	Z8*
CathoGuard® 520 / % en peso	20,30	20,30
Bi1 / % en peso	-	0,42
Zr1 / % en peso	0,25	0,25
agua desionizada / % en peso	76,53	76,11
pasta de pigmento CathoGuard® 520 / % en peso	2,70	2,70
aditivo / % en peso	0,22	0,22
valor pH	4,60	4,30
contenido en cuerpos sólidos / % en peso	9,90	9,90
conductividad / mS/cm	1,66	1,46
* = no de acuerdo con la invención		

Serie de ensayo 2

Se preparan la composición de revestimiento acuosa usada de acuerdo con la invención (Z9) así como la composición de revestimiento acuosa de comparación (Z10) de acuerdo con el procedimiento de preparación descrito en el punto 1 (de la sección "Ejemplos y ejemplos de comparación").

A este respecto se usan en total

- 2215 g de CathoGuard® 520, 295 g de pasta de pigmento CathoGuard® 520, 24 g de aditivo, 2397,6 g de agua desionizada así como 68,4 g de Bi1 (que corresponde a 1600 ppm de bismuto) en el caso de (Z9) o bien
- 2215 g de CathoGuard® 520, 295 g de pasta de pigmento CathoGuard® 520, 24 g de aditivo, 2425,6 g de agua desionizada así como 40,4 g de Zr1 (que corresponde a 1600 ppm de zirconio) en el caso de (Z10).

La tabla 4b proporciona un resumen de la composición de revestimiento acuosa usada de acuerdo con la invención Z9 así obtenida y de la composición de revestimiento acuosa de comparación Z10:

Composición de revestimiento Z9 así como composición de revestimiento de comparación Z10	Z9	Z10*
CathoGuard® 520 / % en peso	44,30	44,30
Bi1 / % en peso	1,37	-
Zr1 / % en peso	-	0,81
agua desionizada / % en peso	47,95	48,51
pasta de pigmento CathoGuard® 520 / % en peso	5,90	5,90
aditivo / % en peso	0,48	0,48
valor de pH	4,80	4,70
contenido en cuerpos sólidos / % en peso	21,70	21,70
conductividad / mS/cm	2,95	2,20
* = no de acuerdo con la invención		

4.2. Preparación de sustratos eléctricamente conductores revestidos por medio de la composición de revestimiento acuosa usadas de acuerdo con la invención Z9 o de la composición de revestimiento de comparación Z7, Z8 o Z10

Las composiciones de revestimiento acuosas de comparación Z7, Z8 o Z10 así como la composición de revestimiento usada de acuerdo con la invención Z9 se aplican en cada caso como revestimientos de laca de inmersión sobre distintos sustratos de acuerdo con el procedimiento de preparación descrito en el punto 2 (de la sección "Ejemplos y ejemplos de comparación"), sin embargo con la diferencia de que el baño de laca de inmersión presenta en cada caso una temperatura de baño de 28 °C (Z7) o bien 30 °C (Z8) o bien 32 °C (Z9 y Z10).

Además se realiza el revestimiento, en lugar de una de las alternativas de procedimiento a) o b), de acuerdo con una de las variantes de procedimiento c) (para Z7 y Z8) o d) (para Z9 y Z10) de acuerdo con la invención descritas a continuación.

Alternativa de procedimiento c) (variante de procedimiento de acuerdo con la invención)

La alternativa de procedimiento c) prevé una etapa de deposición o bien etapa de revestimiento de dos pasos, en la que se ajusta en primer lugar un primer paso de corriente durante una duración de 60 segundos de manera galvanostática hasta 80 mA (corresponde al paso (1a)). A continuación de esto se eleva la tensión aplicada que corresponde a esta intensidad de corriente durante una duración de 10 segundos continuamente de manera lineal por medio de una rampa de tensión hasta 280 V. Esta tensión de 280 V se mantiene entonces mientras tanto durante una duración x (tiempo de retención x) (paso (1b)), de modo que se consiga un revestimiento del respectivo sustrato en un espesor de capa seca de 20 µm. El paso (1a) se realiza por consiguiente de manera galvanostática y el paso (1b) de manera potencioestática.

Alternativa de procedimiento d) (variante de procedimiento de acuerdo con la invención)

La alternativa de procedimiento d) prevé una etapa de deposición o bien etapa de revestimiento de dos pasos, en la que se ajusta en primer lugar un primer paso de corriente durante una duración de 120 segundos de manera galvanostática hasta 180 mA (corresponde al paso (1a)). A continuación de esto se eleva la tensión aplicada que corresponde a esta intensidad de corriente durante una duración de 10 segundos continuamente de manera lineal por medio de una rampa de tensión hasta 200 V. Esta tensión de 200 V se mantiene entonces mientras tanto durante una duración x (tiempo de retención x) (paso (1b)), de modo que se consiga un revestimiento del respectivo sustrato en un espesor de capa seca de 20 µm. El paso (1a) se realiza por consiguiente de manera galvanostática y el paso (1b) de manera potencioestática.

En total se obtienen así 12 sustratos revestidos distintos uno de otro. Las tablas 4c, 4d y 4e proporcionan un resumen de los sustratos revestidos así obtenidos.

Tabla 4c - Sustratos revestidos de acuerdo con la alternativa de procedimiento c) o d) de acuerdo con la invención

	Ejemplo de comparación T1Z7c*	Ejemplo de comparación T1Z8c*	Ejemplo T1Z9d#	Ejemplo de comparación T1Z10d#
sustrato	T1 (HDG)	T1 (HDG)	T1 (HDG)	T1 (HDG)
composición de revestimiento acuosa usada	Z7	Z8	Z9	Z10
intervalo de tensión de paso (1a), es decir con una corriente de 80 mA (Z7, Z8) o bien 180 mA (Z9, Z10)/V	4-5	3,5-5	4-5	5-6,5
* duración x = 120 s con 280 V # duración x = 120 s con 200 V				

Tabla 4d - Sustratos revestidos de acuerdo con la alternativa de procedimiento c) o d) de acuerdo con la invención

	Ejemplo de comparación T2Z7c*	Ejemplo de comparación T2Z8c*	Ejemplo T2Z9d#	Ejemplo de comparación T2Z10d#
sustrato	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)	T2 (ALU)
composición de revestimiento acuosa usada	Z7	Z8	Z9	Z10
intervalo de tensión de paso (1a), es decir con una corriente de 80 mA (Z7, Z8) o bien 180 mA (Z9, Z10)/V	4-5	3,5-5	4-5	5-6,5
*duración x = 120 s con 280 V				
# duración x = 120 s con 200 V				

Tabla 4e - Sustratos revestidos de acuerdo con la alternativa de procedimiento c) o d) de acuerdo con la invención

	Ejemplo de comparación T3Z7c*	Ejemplo de comparación T3Z8c*	Ejemplo de comparación T3Z9d#	Ejemplo de comparación T3Z10d#
sustrato	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)
composición de revestimiento acuosa usada	Z7	Z8	Z9	Z10
intervalo de tensión de paso (1a), es decir con una corriente de 80 mA (Z7, Z8) o bien 180 mA (Z9, Z10)/V	4-5	3,5-5	4-5	5-6,5
* duración x = 120 s con 280 V				
# duración x = 120 s con 200 V				

Los espesores de capa seca de las composiciones de revestimiento acuosas de acuerdo con la invención o bien composiciones de revestimiento de comparación secadas al horno sobre los respectivos sustratos ascienden en cada caso a 20 µm.

- 5 La aplicación de capa de bismuto (en mg de bismuto por m² de superficie) así como la aplicación de capa de zirconio (en mg de zirconio por m² de superficie) del revestimiento aplicado por medio del paso (1a) de la etapa (1) del procedimiento de acuerdo con la invención (que corresponde a la primera deposición dentro de la variante de procedimiento d) o bien e)) pueden determinarse por medio de análisis de fluorescencia por rayos X de acuerdo con el procedimiento de determinación mencionado anteriormente. La determinación de la aplicación de capa de zirconio se realiza a este respecto de manera análoga al procedimiento para la determinación de la aplicación de capa de bismuto.

La tabla 4f proporciona un correspondiente resumen:

Ejemplo / ejemplo de comparación	Contenido en bismuto en [mg/m ²]	Contenido en zirconio en [mg/m ²]
ejemplo de comparación T1 Z7c	0	1,0
ejemplo de comparación T1 Z8c	0	1,0
ejemplo T1Z9d	54,0	0,0
ejemplo de comparación T1Z10d	0	3,0
ejemplo de comparación T2Z7c	0	1,2
ejemplo de comparación T2Z8c	1,2	0
ejemplo T2Z9d	40,4	0
ejemplo de comparación T2Z10d	0,3	2,1
ejemplo de comparación T3Z7c	0	0,7
ejemplo de comparación T3Zc	0	0
ejemplo T3Z9d	59,1	0,5
ejemplo de comparación T3Z10d	0	0,5

- 15 Tal como es evidente a partir de la tabla 4f puede conseguirse sólo con la composición de revestimiento usada de acuerdo con la invención Z9 un revestimiento significativo con Bi, en particular de al menos 40 mg/m² de Bi.

5. Estudio de la acción de protección frente a la corrosión de los sustratos revestidos

- 20 Todas las pruebas siguientes se realizaron de manera correspondiente a los procedimientos de determinación indicados anteriormente y/o a la norma correspondiente. Cada valor en la tabla 5a o bien la tabla 5b es el valor promedio (con desviación estándar) de una determinación doble.

Tabla 5a

	Ejemplo de comparación T3Z7c	Ejemplo de comparación T3Z8c	Ejemplo T3Z9d	Ejemplo de comparación T3Z10d
Sustrato	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)
infiltración [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 tras 504 h de una prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS	5,3	6,6	1,9	5,5
infiltración [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 tras 1008 h de una prueba de niebla salina de acuerdo con la norma DIN EN ISO 9227 NSS	9,0	10,7	3,0	10,6
infiltración [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 tras 30 ciclos del ensayo de clima alternante PV 210	10,1	9,5	3,8	9,1

	Ejemplo de comparación T3Z7c	Ejemplo de comparación T3Z8c	Ejemplo T3Z9d	Ejemplo de comparación T3Z10d
Sustrato	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)	T3 (CRS)
infiltración [mm] de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-8 tras 10 ciclos del ensayo de clima alternante VDA según VDA 621-415	14,7	14,9	6,5	15,2
grado de ampollamiento de acuerdo con la norma DIN EN ISO 4628-2 tras 10 ciclos de un ensayo de clima alternante VDA según VDA 621-415	1 (S5)	0 (S0)	0 (S0)	4 (S2)
	4 (S2-5)	2 (S2-5)	1 (S2)	3 (S4)

Tabla 5b:

Ejemplo / ejemplo de comparación	Residuo de tamizado [g/l]	Evaluación
Z7	0,004	i.O.
Z8	0,051	no i.O.
Z9	0,001	i.O.
Z10	21,003	no i.O.
i.O. = en orden		

Tal como es evidente a partir de la tabla 5a, se caracteriza el sustrato revestido por medio del procedimiento de acuerdo con la invención con una composición de revestimiento acuosa usada de acuerdo con la invención en comparación con los ejemplos de comparación generalmente por una acción de protección frente a la corrosión mejorada. A partir de la tabla 5b es además evidente que se caracteriza la composición de revestimiento Z9 usada de acuerdo con la invención en particular a diferencia de Z10 por una estabilidad suficiente debido a un residuo de tamizado sólo bajo.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca electroforética de inmersión que comprende al menos una etapa (1),

(1) poner en contacto el sustrato eléctricamente conductor conectado como cátodo con una composición de revestimiento acuosa (A),
en el que la etapa (1) se realiza en al menos dos pasos sucesivos (1a) y (1b), concretamente

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

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

en el que la composición de revestimiento acuosa (A) comprende

(A1) al menos un aglutinante que puede depositarse catódicamente,

(A2) eventualmente al menos un agente de reticulación,

(A3) al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico, que no presenta ningún átomo de nitrógeno, y/o sus aniones y

(A4) bismuto trivalente,

en el que el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico (A3) y/o sus aniones y el bismuto trivalente como componente (A4) están presentes en cada caso en una cantidad tal en la composición de revestimiento acuosa (A) que su estequiometría uno con respecto a otro permita que al menos el 50 % en mol del bismuto trivalente se encuentre en forma de una sal y/o complejo de los componentes (A3) y (A4),
caracterizado por que

la proporción molar de iones zirconio contenidos eventualmente en la composición de revestimiento acuosa (A) es al menos en el factor 100 más baja que la proporción molar del bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A), y

la proporción molar de eventualmente al menos un ácido aminopolicarboxílico contenido en la composición de revestimiento acuosa (A) es al menos en el factor 15 más baja que la proporción molar del bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A).

2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la composición de revestimiento acuosa (A) contiene el componente (A4) en una cantidad tal que el contenido de bismuto trivalente, calculado como metal bismuto, con respecto al peso total de la composición de revestimiento acuosa (A) se encuentra en un intervalo de 10 ppm a 20.000 ppm.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico (A3) y/o sus aniones y el bismuto trivalente como componente (A4) están presentes en cada caso en una cantidad tal en la composición de revestimiento acuosa (A) que su estequiometría uno con respecto a otro permita que al menos el 75 % en mol del bismuto trivalente se encuentre en forma de una sal y/o complejo de los componentes (A3) y (A4).

4. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico y/o sus aniones (A3) presenta al menos un grupo carboxilo o bien grupo carboxilato, que está unido a un resto orgánico con 1-8 átomos de carbono, en el que el resto orgánico puede estar sustituido eventualmente con al menos un sustituyente seleccionado del grupo que está constituido por grupos hidroxilo, grupos éster y grupos éter.

5. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el al menos un ácido monocarboxílico o policarboxílico orgánico y/o sus aniones (A3) se selecciona del grupo que está constituido por ácidos monocarboxílicos y policarboxílicos, que presentan en posición α , β o γ con respecto a al menos un grupo carboxilo o bien grupo carboxilato uno o dos grupos hidroxilo alcohólicos o grupos éster o grupos éter.

6. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que para la preparación de la composición de revestimiento acuosa (A)

se hace reaccionar al menos un componente (A3) en forma de una solución acuosa con al menos un compuesto que contiene bismuto trivalente (A4) y

la solución o dispersión o suspensión acuosa así obtenida del producto de reacción de (A3) y del compuesto que contiene (A4) se mezcla al menos con el componente (A1) y eventualmente (A2) con obtención de la composición de revestimiento acuosa (A).

7. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la proporción molar de iones contenidos eventualmente en la composición de revestimiento acuosa (A) seleccionados del grupo que está constituido por iones de metales de las tierras raras es al menos en el factor 100 más baja que la proporción molar del bismuto trivalente contenido en la composición de revestimiento acuosa (A).
8. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el aglutinante (A1) es una resina polimérica, que presenta grupos amino terciarios protonados al menos parcialmente.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado por que los grupos amino terciarios presentan en cada caso independientemente entre sí al menos dos grupos alquilo C₁₋₃ en cada caso al menos monosustituidos con un grupo hidroxilo.
10. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el paso (1a) se aplica una tensión tal que la densidad de corriente de deposición asciende a al menos 1 A/m².
11. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la tensión aplicada en el paso (1a) se aplica durante una duración en un intervalo de al menos 5 a 300 segundos.
12. El procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la tensión aplicada en el paso (1b) en el intervalo de 50 a 400 V se realiza en un intervalo temporal de 0 a 300 segundos tras la realización del paso (1a) y se mantiene durante un espacio de tiempo en el intervalo de 10 a 300 segundos en un valor dentro del intervalo de tensión mencionado de 50 a 400 V.
13. Un uso de la composición de revestimiento acuosa (A) usada en el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12 para el revestimiento al menos parcial de un sustrato eléctricamente conductor con una laca electroforética de inmersión.
14. Un sustrato eléctricamente conductor revestido al menos parcialmente con la composición de revestimiento acuosa (A), que puede obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12.
15. Un objeto o una pieza de construcción fabricados a partir de al menos un sustrato de acuerdo con la reivindicación 14.