

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 835**

51 Int. Cl.:

C25D 13/04 (2006.01)
C25D 13/20 (2006.01)
C08G 59/30 (2006.01)
C09D 5/44 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
B05D 1/18 (2006.01)
B05D 3/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.09.2011 PCT/US2011/050167**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2012 WO12033700**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.09.2011 E 11758018 (3)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.02.2018 EP 2614179**

54 Título: **Recubrimientos de electrodeposición que incluyen un elemento de la serie de los lantánidos para su uso sobre sustratos de aluminio**

30 Prioridad:

07.09.2010 US 876591

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEFFER, ROBIN M. y
RAKIEWICZ, EDWARD F.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 663 835 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

Recubrimientos de electrodeposición que incluyen un elemento de la serie de los lantánidos para su uso sobre sustratos de aluminio

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere al uso de la electrodeposición para proporcionar recubrimientos sobre sustratos de aluminio en los que el recubrimiento tiene un mejor aspecto.

10

Antecedentes de la invención

El aluminio es el metal más usado en el montaje de aeronaves. Las juntas estructurales de la aeronave se unen con adhesivos. Sin embargo, muchos adhesivos no se adhieren bien al sustrato de aluminio. Para mejorar la fuerza adhesiva en las zonas de unión, se conoce la aplicación de un recubrimiento de electrodeposición al sustrato de aluminio. En este sentido, un recubrimiento preferido se obtiene de una resina epoxídica fosfatada que se prepara haciendo reaccionar una resina epoxídica tal como un poliglicidiléter de un polifenol con ácido fosfórico. El recubrimiento se aplica mediante electrodeposición aniónica, y se adhiere muy bien a los sustratos del aluminio y a los adhesivos aplicados posteriormente. Un problema con el recubrimiento de electrodeposición es la formación de poros en el recubrimiento que proporcionan un recubrimiento rugoso de mal aspecto. Además, los poros pueden ser un punto de fallo en el recubrimiento.

15

20

El documento US 2004/0050704 proporciona un baño de electrodeposición que comprende un compuesto de metal derivado de un metal seleccionado de Mg, Sr, Ba y mezclas de los mismos.

25

Los documentos US 2007/0048550, US 2008/0090069 y WO 2007/025297 desvelan composiciones de recubrimiento que comprenden partículas resistentes a la corrosión.

30

Sumario de la invención

La presente invención resuelve el problema anterior mediante un proceso para proporcionar un recubrimiento sobre un sustrato de aluminio, que comprende hacer pasar corriente eléctrica entre el sustrato que actúa como un ánodo y un cátodo en contacto eléctrico con un baño de electrodeposición, en el que el baño de electrodeposición comprende una dispersión acuosa de resina que comprende:

35

- (a) una resina epoxídica fosfatada no gelificada neutralizada con una base; y
- (b) un elemento de la serie de los lantánidos que tiene un estado de oxidación +3 y/o +4; y
- (c) un azol.

40

Más concretamente, la invención proporciona un método de recubrimiento de un sustrato de aluminio que comprende:

45

- (a) depositar una composición de recubrimiento de conversión que comprende un compuesto de metal del Grupo IIIB o del Grupo IVB sobre al menos una parte del sustrato; y
- (b) electrodepositar una composición de recubrimiento sobre al menos una parte del recubrimiento de conversión, en el que la composición de recubrimiento comprende una dispersión acuosa de resina que comprende:

50

- (i) una resina epoxídica fosfatada no gelificada neutralizada con una base; y
- (ii) un elemento de la serie de los lantánidos que tiene un estado de oxidación +3 y/o +4; y
- (iii) un azol.

La invención también proporciona una dispersión acuosa de resina, que comprende:

55

- (a) una resina epoxídica fosfatada no gelificada neutralizada con una base; y
- (b) un elemento de la serie de los lantánidos que tiene un estado de oxidación +3 y/o +4; y
- (c) un azol.

Descripción detallada

60

Las resinas epoxídicas fosfatadas útiles en el presente documento no están gelificadas y normalmente se preparan de la siguiente manera. Se hace reaccionar un material que contiene epoxi, tal como un poliepóxido, con un ácido fosforoso tal como un ácido fosfórico o un equivalente del mismo. El poliepóxido útil en el presente documento puede ser un compuesto o una mezcla de compuestos que tengan más de 1,0 grupos epóxido por molécula. En la técnica, se conocen varios poliepóxidos. Se pueden encontrar ejemplos de poliepóxidos en "Handbook of Epoxy Resins", Lee y Neville, 1967, McGraw-Hill Book Company.

65

Una clase preferida de poliepóxidos son los poliglicidiléteres de polifenoles tales como el bisfenol A. Estos se producen mediante la eterificación de un polifenol con una epiclorhidrina en presencia de un álcali. El compuesto fenólico puede ser 1,1-bis-(4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano; 2,2-bis(4-hidroxiterciobutilfenil)propano; bis(2-hidroxinaftil)metano; 1,5-dihidroxinaftaleno; y 1,1-bis(4-hidroxí-3-alilfenil)etano. Otra clase útil de poliepóxidos se produce de forma similar a partir de resinas de polifenol.

Además de los poliepóxidos descritos anteriormente, también se pueden emplear polímeros de polimerización por adición que contienen grupos epoxi colgantes. Estos polímeros se preparan mediante copolimerización de varios monómeros insaturados etilénicamente polimerizables de los que al menos uno es un monómero que contiene epoxi, por ejemplo, acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo.

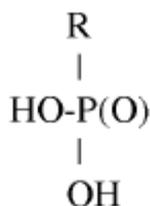
En el presente documento, se puede emplear como comonómero un monómero insaturado etilénicamente adecuado que no contenga un grupo que sea reactivo con el grupo epoxi. Los monómeros preferidos incluyen monómeros insaturados alfa- o beta-etilénicamente, por ejemplo, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados de alcoholes saturados que contienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y monómeros aromáticos monovinílicos tales como estireno y vinil-tolueno.

Los poliepóxidos preferidos tienen un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 172 a 5.000 y preferentemente de 300 a 1.000.

Además de los poliepóxidos, la mezcla de reacción puede contener un poliepóxido monomérico tal como monoglicidiléteres de alcoholes y fenoles, tales como fenilglicidiléter, y glicidilésteres de ácidos monocarboxílicos tales como neodecanoato de glicidilo.

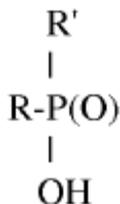
El ácido fosfórico que se hace reaccionar con el material que contiene epoxi puede ser una solución acuosa de ácido ortofosfórico o de ácido fosfórico al 100 %. También pueden emplearse en el presente documento otras formas de ácido fosfórico tales como ácido superfosfórico, ácido difosfórico y ácido trifosfórico. Además, se pueden emplear anhídridos poliméricos o parciales de ácidos fosfóricos. Por lo general, se emplean ácidos fosfóricos acuosos que son del aproximadamente 70 al 90 % en peso y preferentemente del aproximadamente 85 % en peso de ácido fosfórico.

Además del ácido fosfórico, también se hacen reaccionar ácidos fosfónicos y ácidos fosfínicos con el material que contiene epoxi. Los ejemplos de ácidos fosfónicos son ácidos organofosfónicos de estructura:



en la que R es un radical orgánico tal como aquellos que tienen un total de 1 a 30, tal como de 6 a 18 átomos de carbono. R puede ser un hidrocarburo alifático, aromático o mixto alifático/aromático y puede ser un hidrocarburo no sustituido o un hidrocarburo sustituido.

Los ejemplos de ácidos fosfínicos son ácidos organofosfínicos de estructura:



en la que, preferentemente, R y R' son cada uno independientemente hidrógeno o radicales orgánicos. Son ejemplos de dichos radicales los que tienen un total de 1 a 30, tal como de 6 a 18 átomos de carbono. El componente orgánicos del ácido fosfínico (R, R') puede ser alifático, aromático mixto alifático/aromático. R y R' pueden ser un hidrocarburo no sustituido o un hidrocarburo sustituido.

Son representativos de los ácidos organofosfónicos los siguientes: ácido 3-amino-propilfosfónico, ácido 4-metoxifenilfosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido carboxietilfosfónico, ácido difenilfosfónico, ácido dodecilfosfónico, ácido etilidendifosfónico, ácido heptadecilfosfónico, ácido metilbencilfosfónico, ácido

naftilmetilfosfónico, ácido octadecilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido pentilfosfónico, ácido metilfenilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido estireno-fosfónico, ácido dodecil-bis-1,12-fosfónico, ácido poli(etilenglicol)fosfónico.

5 La reacción del poliepóxido con los ácidos fosforosos normalmente se realiza en un disolvente orgánico mezclando el poliepóxido con una mezcla de ácido fosforoso y el ácido organofosfónico y/o el ácido organofosfínico y, opcionalmente, calentando en presencia de un catalizador tal como una sal de onio a temperatura elevada durante de 30 a 90 minutos hasta completar la reacción. Las cantidades relativas de poliepóxido y de ácidos fosforosos que se hacen reaccionar entre sí son las siguientes: para cada equivalente de epoxi, hay de 0,1 a 0,8 moles de ácido fosfórico y de 0,01 a 0,4 moles de ácido organofosfónico y/o organofosfínico, estando la relación molar del ácido fosfórico con respecto al ácido organofosfónico y/o organofosfínico en el intervalo de 1:0,01 a 0,5. Los productos de reacción epoxi-ácido fosforoso normalmente tienen un índice de acidez de 10 a 60, preferentemente de 15 a 50 basado en los sólidos de resina.

15 Además de hacer reaccionar el material que contiene epoxi con una mezcla de ácido fosfórico y de ácido organofosfínico y/o organofosfónico, puede hacerse reaccionar el poliepóxido por separado con el ácido fosfórico y con cualquiera o ambos ácido organofosfónico y ácido organofosfínico. Entonces, se pueden combinar los diversos productos de reacción.

20 La resina epoxídica fosfatada normalmente se usa con un agente de curado tal como una resina de aminoplasto o de fenolplasto. Las resinas de aminoplasto útiles de la presente invención son productos de condensación de un aldehído, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído, y un material que contiene un grupo amino o amido tal como urea, melamina y benzoguanamina. En el presente documento, se prefieren los productos obtenidos de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea y benzoguanamina.

25 Los ejemplos ilustrativos no limitantes de resinas de aminoplasto útiles son aquellas disponibles con la marca registrada CYMEL de Industrias Cytec y RESIMENE de Solutia Inc. Son ejemplos específicos CYMEL 1130 y 1156, y RESIMENE 750 y 753.

30 Las cantidades relativas de (a) resina epoxídica fosfatada y (b) agente de curado son del 50 al 90, preferentemente del 60 al 75 por ciento en peso de resina epoxídica fosfatada, y del 10 al 50, preferentemente del 25 al 40 por ciento en peso de agente de curado basado en el peso de los sólidos de (a) y (b).

35 En la presente invención, la dispersión acuosa de una composición de resina neutralizada con base incluye la resina epoxídica fosfatada no gelificada mencionada anteriormente y un elemento de la serie de los lantánidos que tiene un estado de oxidación +3/+4 y un azol, y que también puede incluir el agente de curado. La cantidad relativa del elemento lantánido en la dispersión acuosa puede estar entre el 0,015 y el 3,2 % en peso, y más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,1 y el 2,1 % en peso, y lo más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,3 y el 1,05 % en peso, basada en el total de sólidos de la resina.

40 La expresión "elemento lantánido", como se describe en el presente documento, incluye tanto versiones elementales de los elementos de la serie de los lantánidos, como sus correspondientes óxidos de lantánidos.

45 En una realización ilustrativa, el elemento de la serie de los lantánidos comprende cerio. La cantidad relativa del cerio en la dispersión acuosa puede estar entre el 0,015 y el 1,5 % en peso, y más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,1 y el 1,0 % en peso, y lo más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,3 y el 0,5 % en peso, basada en el total de sólidos de la resina.

50 En otra realización ilustrativa, el elemento de la serie de los lantánidos comprende praseodimio. La cantidad relativa del praseodimio en la dispersión acuosa puede estar entre el 0,03 y el 3,2 % en peso, y más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,2 y el 2,1 % en peso, y lo más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,6 y el 1,05 % en peso, basada en el total de sólidos de la resina.

55 En otra realización ilustrativa, el elemento de la serie de los lantánidos comprende terbio. La cantidad relativa del terbio en la dispersión acuosa puede estar entre el 0,02 y el 2,5 % en peso, y más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,025 y el 1,5 % en peso, y lo más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,4 y el 0,7 % en peso, basada en el total de sólidos de la resina.

60 En otra realización ilustrativa más, se puede usar una combinación de elementos de la serie de los lantánidos que tienen estados de oxidación +3/+4. La cantidad relativa de combinaciones de elementos lantánidos que tienen estados de oxidación +3/+4 en la dispersión acuosa pueden estar entre el 0,015 y el 3,2 % en peso, y más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,1 y el 2,1 % en peso, y lo más preferentemente puede estar entre aproximadamente el 0,3 y el 1,05 % en peso, basada en el total de sólidos de la resina.

65 En otra realización ilustrativa más, la combinación de elementos lantánidos que tienen estados de oxidación +3/+4 como los del párrafo anterior pueden incluir mezclas de dos o más de cerio, praseodimio y terbio en la dispersión acuosa que pueden estar entre el 0,015 y el 3,2 % en peso, y más preferentemente pueden estar entre

aproximadamente el 0,1 y el 2,1 % en peso, y lo más preferentemente pueden estar entre aproximadamente el 0,3 y el 1,05 % en peso, basada en el total de sólidos de la resina.

Al preparar la composición curable a baja temperatura de la invención, se pueden mezclar los ingredientes anteriores en agua de cualquier manera conveniente. En el presente documento, se pueden emplear aditivos de recubrimiento típicos tales como pigmentos, cargas, inhibidores de la corrosión, antioxidantes, agentes de control del flujo, tensioactivos y similares.

La composición de recubrimiento electrodepositable comprende azoles (es decir, compuestos N-heterocíclicos de 5 miembros que contienen en el anillo heterocíclico dos enlaces dobles, uno o más átomos de carbono y, opcionalmente, un átomo de azufre). Son ejemplos los oxazoles, tiazoles, tiazolinas, imidazoles, diazoles, tetrazoles, tolutriazol o mezclas de los mismos. Los triazoles adecuados incluyen, por ejemplo, 1,2,3-triazol, 1,2,4-triazol, benzotriazol, y sus derivados, o combinaciones de los mismos. Los derivados de 1,2,3-triazol, que son adecuados para su uso en la presente invención, incluyen 1-metil-1,2,3-triazol, 1-fenil-1,2,3-triazol, 4-metil-2-fenil-1,2,3-triazol, 1-bencil-1,2,3-triazol, 4-hidroxi-1,2,3-triazol, 1-amino-1,2,3-triazol, 1-benzamido-4-metil-1,2,3-triazol, 1-amino-4,5-difenil-1,2,3-triazol, 1,2,3-triazol-aldehído, ácido 2-metil-1,2,3-triazol-4-carboxílico y 4-ciano-1,2,3-triazol, o combinaciones de los mismos. Los derivados de 1,2,4-triazol, que son adecuados para su uso en la presente invención, incluyen 1-metil-1,2,4-triazol, 1,3-difenil-1,2,4-triazol, 5-amino-3-metil-1,2,4-triazol, 3-mercapto-1,2,4-triazol, ácido 1,2,4-triazol-3-carboxílico, 1-fenil-1,2,4-triazol-5-ona, 1-fenilurazol, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos adecuados de diazoles y tiazol podrían incluir 2-mercaptobenzotiazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol y derivados, o combinaciones de los mismos. Los derivados de benzotriazol, que son adecuados para su uso en la presente invención, incluyen 1-metilbenzotriazol, 5-metil-benzotriazol, 5,6-dimetilbenzotriazol, 2-fenilbenzotriazol, 1-hidroxibenzotriazol, metil-1-benzotriazolcarboxilato, 2-(3',5'-dibutil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, o combinaciones de los mismos. Un ejemplo de tiazol es 2-amino-tiazol. En ciertas realizaciones, la cantidad de compuesto de azol presente en la composición de recubrimiento electrodepositable es $\geq 0,5$ % en peso, basada en el total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento electrodepositable. En algunas realizaciones, la cantidad de compuesto de azol presente en la composición de recubrimiento electrodepositable es ≤ 5 % en peso, basada en el total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento electrodepositable. En ciertas realizaciones, la cantidad de compuesto de azol presente en la composición de recubrimiento electrodepositable varía entre cualquier combinación de valores, que se citan en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por lo general, el azol está presente en la dispersión acuosa en cantidades tan bajas como del 0,001 por ciento, tal como del 0,001 al 1 % en peso, basadas en el peso total de la dispersión acuosa. En otras realizaciones, el compuesto de azol está presente del 2 % en peso al 4 % en peso basado en el total de sólidos de la resina de la composición de recubrimiento electrodepositable.

Al adaptar la composición de resina a una composición electroforética a base de agua, se neutraliza con una base. Las bases útiles en el presente documento pueden ser orgánicas o inorgánicas. Los ejemplos ilustrativos de las bases son amoníaco, monoalquilaminas, dialquilaminas o trialquilaminas tales como etilamina, propilamina, dimetilamina, dibutilamina y ciclohexilamina; monoalcanolamina, dialcanolamina o trialcanolamina tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, propanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, dimetiletanolamina y dietiletanolamina; morfolina, por ejemplo, *N*-metilmorfolina o *N*-etil morfolina. El porcentaje de neutralización es tal que haría que las mezclas de resina fueran dispersables en agua y electroforéticas. Por lo general, la mezcla de resina se neutraliza al menos parcialmente del aproximadamente 40 al 150 por ciento y preferentemente del 60 al 120 por ciento de neutralización.

Las composiciones electrodepositables de la presente invención normalmente tienen un contenido de sólidos del 5 al 25 por ciento y preferentemente del 5 al 15 por ciento. En general, el baño de electrodeposición tiene una conductividad de baño en funcionamiento de entre 200 y 3.000 micromhos por centímetro y preferentemente dentro del intervalo de 500 a 1.500 micromhos por centímetro. El tiempo de residencia del sustrato de aluminio que se recubre en el baño es, en general, de aproximadamente 90 a 120 segundos. Los sustratos de aluminio se pueden tratar opcionalmente con un tratamiento inhibidor de la corrosión siempre que el sustrato mantenga su conductividad eléctrica.

Como se ha indicado anteriormente, la presente invención también se puede dirigir a un método de recubrimiento de un sustrato, tal como un sustrato de aluminio, con un sistema de recubrimiento no cromado. A diferencia de otros métodos de recubrimiento de un sustrato de aluminio, el método desvelado en el presente documento no requiere el uso de ningún material (por ejemplo, limpiadores, agua, recubrimientos de conversión, composiciones de recubrimiento electrodepositables) que contenga cromo. Por consiguiente, en ciertas realizaciones, los materiales usados en una o más de las etapas descritas a continuación pueden estar esencialmente exentos de cromo. Como se usa en el presente documento, "esencialmente exento de cromo" significa que el usuario no añade intencionadamente cromo al material. Por ejemplo, en algunas realizaciones, todos los materiales usados en las etapas descritas a continuación están esencialmente exentos de cromo. En otras realizaciones, uno o más de los materiales usados en las etapas siguientes (por ejemplo, la composición de recubrimiento de conversión y/o electrodepositable) están esencialmente exentos de cromo, mientras que otros materiales usados en otras etapas (por ejemplo, el limpiador ácido) pueden contener cromo. Para los fines de la presente divulgación, se pueden aplicar los materiales usados en el método descrito a continuación que comienza en el siguiente párrafo sobre el

sustrato usando técnicas conocidas en la técnica tales como técnicas de pulverización y/o de inmersión.

5 El método puede comenzar aplicando un limpiador cáustico sobre al menos una parte de un sustrato. El limpiador cáustico se suele usar para eliminar el aceite y/u otros contaminantes (por ejemplo, suciedad o polvo), que pueden depositarse sobre la superficie del sustrato durante un proceso de formación y/o estampación. El limpiador cáustico que puede usarse en la presente invención puede ser, por ejemplo, cualquier limpiador cáustico de silicato y/o no silicatado conocido en la técnica. Los limpiadores cáusticos silicatados y/o no silicatos adecuados incluyen METALAST CLEANER 1000 (disponible en el mercado en METALAST International, Inc.), RIDOLENE 298 (disponible en el mercado en HENKEL), CHEMKLEEN 275 (disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.), o combinaciones de los mismos.

Al menos una parte del sustrato que se sometió a limpieza cáustica puede someterse a un enjuague con agua para lavar al menos una parte del limpiador cáustico de la superficie del sustrato.

15 En los presentes métodos, se puede aplicar opcionalmente un limpiador ácido sobre al menos una parte del sustrato. El limpiador ácido se suele aplicar sobre la superficie para grabar la superficie del sustrato. En ciertas realizaciones, el limpiador ácido se usa para desoxidar la superficie del sustrato (por ejemplo, eliminar la capa de óxido encontrada en la superficie del sustrato) con el fin de potenciar la deposición uniforme de un recubrimiento de conversión, que se describe a continuación, así como de potenciar la adhesión del recubrimiento de conversión al sustrato. Los limpiadores ácidos adecuados que se pueden usar en el método desvelado en el presente documento incluyen, sin limitación, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, LNC DEOXIDIZER (disponible en el mercado en Oakite), TURCO DEOXIDIZER 6 (disponible en el mercado en Henkel) o combinaciones de los mismos.

25 Tras dicha limpieza con ácido, el sustrato puede someterse a un enjuague con agua, para lavar al menos una parte del limpiador ácido de la superficie del sustrato.

30 En los presentes métodos, se suele depositar una composición de recubrimiento de conversión (composición de recubrimiento de pretratamiento) que comprende un compuesto de metal del Grupo IIIB o del Grupo IVB tal como circonio sobre al menos una parte del sustrato. En algunas realizaciones, el recubrimiento de conversión comprende un baño de pretratamiento que comprende 10 partes por millón (ppm) a 10.000 ppm de circonio basándose en el peso total del baño de pretratamiento. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento de conversión puede comprender además cromo. También se pueden usar en la presente invención recubrimientos de conversión que contienen cromo (que no contienen circonio) tradicionales, que se conocen en la técnica. Los ejemplos de dichos recubrimientos de conversión que contienen cromo tradicionales incluyen ALODINE 1200S (disponible en el mercado en Henkel) y/o METLAST TCPHF (disponible en el mercado en Metalast International Inc.).

40 Como alternativa, en algunas realizaciones, en lugar de la aplicación del recubrimiento de conversión descrito en el párrafo anterior, la superficie del sustrato se puede anodizar usando técnicas conocidas en la materia.

Tras dicha deposición de un recubrimiento de conversión, al menos una parte del sustrato puede someterse a un enjuague con agua, para lavar al menos una parte de la composición de recubrimiento de conversión en exceso de la superficie del sustrato.

45 En los métodos de la presente invención, una composición de recubrimiento electrodepositable, que comprende el baño de electrodeposición que contiene la dispersión acuosa de la composición de resina neutralizada con base que contiene uno o más elementos lantánidos que tienen un estado de oxidación de +3/+4 y la resina epoxídica fosfatada no gelificada y que también puede incluir el agente de curado como se ha descrito anteriormente, se deposita sobre al menos una parte del sustrato sobre la que puede haberse depositado el recubrimiento de conversión usando técnicas conocidas en la materia tales como la electrodeposición anódica o catódica. La composición de recubrimiento electrodepositable también puede comprender uno o más aditivos de recubrimiento, incluyendo uno o más inhibidores de la corrosión, como se ha descrito anteriormente.

55 En algunas realizaciones, el limpiador ácido, el recubrimiento de conversión y la composición de recubrimiento electrodepositable descritos en el método de los párrafos anteriores están esencialmente exentos de cromo.

60 Tras el electrorrecubrimiento, se retira el sustrato y luego se hornea en un horno a una temperatura y durante un período suficiente para efectuar el curado a baja temperatura. En general, el sustrato recubierto se hornea a temperaturas de aproximadamente 107 °C (225 °F) o inferiores y más preferentemente a 93 °C (200 °F) o inferiores durante aproximadamente 20-60 minutos. Por lo general, los sustratos se pueden curar a 82 °C (180 °F) durante 20 minutos para producir películas duras, resistentes a los disolventes y no pegajosas. Si se desea, los sustratos electrorrecubiertos se pueden hornear a temperaturas superiores, por ejemplo, a 177 °C (350 °F).

Estos y otros aspectos de la invención reivindicada se ilustran mejor mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

65

Sustrato con un sistema de recubrimiento

El método descrito anteriormente se puede usar en varios sustratos. Los sustratos adecuados que pueden usarse con la presente invención incluyen sustratos metálicos, sustratos de aleación metálica y/o sustratos que han sido metalizados, tales como plástico niquelado. En algunas realizaciones, el metal o la aleación de metal pueden ser de acero y/o aluminio. Por ejemplo, el sustrato de acero podría ser acero laminado en frío, acero electrogalvanizado y/o acero galvanizado por inmersión en caliente. Las aleaciones de aluminio de las series 2XXX, 5XXX, 6XXX o 7XXX, así como las aleaciones de aluminio revestidas también se pueden usar como sustrato. El sustrato usado en la presente invención también puede comprender titanio y/o aleaciones de titanio. En algunas realizaciones, el sustrato puede comprender una parte de un vehículo tal como la carrocería de un vehículo (por ejemplo, sin limitación, puerta, panel de carrocería, tapa de maletero, panel de techo, capó, techo y/o largueros, remaches, componentes de tren de aterrizaje, y/o máscaras usadas en una aeronave) y/o una estructura de un vehículo. Como se usa en el presente documento, "vehículo" o las variaciones del mismo incluyen, pero sin limitación, aviones civiles, comerciales y militares, y/o vehículos terrestres tales como automóviles, motocicletas y/o camiones.

Las diversas composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento se pueden aplicar como parte de un sistema de recubrimiento que se puede depositar sobre el sustrato. El sistema de recubrimiento normalmente comprende varias capas de recubrimiento. Una capa de recubrimiento normalmente se genera cuando una composición de recubrimiento (por ejemplo, una capa superficial de imprimación, material para impartir color y/o una composición de recubrimiento esencialmente transparente, descritos más adelante) que se deposita sobre el sustrato se cura o se seca esencialmente mediante métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, por calentamiento térmico).

Dependiendo de la industria (por ejemplo, aeroespacial o automotriz), se pueden aplicar varias capas de recubrimiento, tales como una capa superficial de imprimación o una capa de recubrimiento que imparte color, sobre al menos una parte de la capa de recubrimiento electrodepositable. Por ejemplo, en la industria aeroespacial, una capa de recubrimiento que imparte color, tal como DESOPHANE (disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.), se deposita sobre al menos una parte de la capa de recubrimiento electrodepositable. En ciertas realizaciones, se dispone una capa de imprimación, tal como DESOPRIME (disponible en el mercado en PPG Industries, Inc.) entre la capa de recubrimiento electrodepositable y la capa de recubrimiento que imparte color.

En un sistema de recubrimiento convencional usado en la industria automotriz, normalmente se deposita una capa superficial de imprimación, tal como DPX-1791, DPX-1804, DSPX-1537, GPXH-5379, OPP-2645, PCV-70118 y 1177-225A (disponible en PPG Industries, Inc.) en al menos una parte de la capa de recubrimiento electrodepositable. La capa de recubrimiento superficial de imprimación sirve para mejorar la resistencia al desenchado de capas de recubrimiento aplicadas posteriormente (por ejemplo, composición de recubrimiento que imparte color y/o composición de recubrimiento esencialmente transparente), así como para ayudar en el aspecto de las capas aplicadas posteriormente. Como se usa en el presente documento, "capa superficial de imprimación" se refiere a una composición de imprimación para uso bajo una composición de recubrimiento aplicada posteriormente, e incluye materiales tales como resinas termoplásticas y/o de reticulación (por ejemplo, termoendurecibles) conocidas en general en la técnica de las composiciones de recubrimiento orgánicas.

Se ha de observar que, en algunas realizaciones, la capa de recubrimiento superficial de imprimación no se usa en el sistema de recubrimiento. Por lo tanto, se puede depositar una capa de recubrimiento que imparte color sobre al menos una parte de la capa de recubrimiento electrodepositable.

En algunas realizaciones, se deposita una composición de recubrimiento que imparte color (en lo sucesivo, "capa de base") sobre al menos una parte de la capa de recubrimiento superficial de imprimación (si está presente). En la presente invención, se puede usar cualquier composición de recubrimiento de capa base conocida en la técnica. Se ha de observar que estas composiciones de recubrimiento de capa base normalmente comprenden un colorante.

En ciertas realizaciones, se deposita una composición de recubrimiento esencialmente transparente (en lo sucesivo, "capa transparente") sobre al menos una parte de la capa de recubrimiento de capa base. Como se usa en el presente documento, una capa de recubrimiento "esencialmente transparente" es esencialmente transparente y no opaca. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento esencialmente transparente puede comprender un colorante, pero no en una cantidad tal que haga que la composición de recubrimiento transparente sea opaca (no esencialmente transparente) tras haberse curado. En la presente invención, se puede usar cualquier composición de recubrimiento de capa transparente conocida en la técnica. Por ejemplo, en el sistema de recubrimiento, se puede usar la composición de recubrimiento de capa transparente que se describe en las patentes de EE.UU. n.º 5.989.642, 6.245.855, 6.387.519 y 7.005.472. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento esencialmente transparente también puede comprender una partícula, tal como una partícula de sílice, que se dispersa en la composición de recubrimiento de capa transparente (tal como en la superficie de la composición de recubrimiento de capa transparente después del curado). En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento que comprende el polímero descrito en el presente documento se puede usar como la composición de recubrimiento de capa transparente.

Una o más de las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento pueden comprender

colorantes y/u otros materiales opcionales, que son conocidos en la técnica de los recubrimientos superficiales formulados. Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas diferenciadas, dispersiones, soluciones y/o escamas (por ejemplo, escamas de aluminio). Se puede usar un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes en la composición de recubrimiento descrita en el presente documento.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de la pintura y/o los enumerados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que sea insoluble, pero humectable, en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico, y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar a los recubrimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso será familiar para el experto en la materia.

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones pigmentarias incluyen, pero sin limitación, carbazol, dioxazina, pigmento crudo, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (escapas), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol, pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, anthendrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto-pirrol-pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga de color" se pueden usar indistintamente.

Los colorantes ilustrativos incluyen, pero sin limitación, aquellos que están basados en disolvente y/o en agua tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Los tintes ilustrativos incluyen, pero sin limitación, pigmentos dispersos en vehículos a base de agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero sin limitación, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorante que producen un color visible deseado y/u opacidad y/u efecto visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula inferior 150 nm, tal como inferior a 70 nm o inferior a 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse moliendo pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas y los métodos para fabricarlas ilustrativos se identifican en la patente de EE.UU. n.º 6.875.800. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Para reducir al mínimo la reaglomeración de las nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas de resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas de material compuesto" diferenciadas, que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina en la nanopartícula. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas recubiertas de resina y de métodos para prepararlas se identifican en la publicación de solicitud de patente de EE.UU. 2005-0287348, presentada el 24 de junio de 2004, la solicitud provisional de EE.UU. n.º 60/482.167, presentada el 24 de junio de 2003 y la solicitud de patente de EE.UU. n.º de serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

Los ejemplos de composiciones de efectos especiales que se pueden usar incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos en el aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles tales como la opacidad o la textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de modo que el color del recubrimiento cambia al mirar el recubrimiento en diferentes ángulos. Las composiciones de efectos de color ilustrativas se identifican en la patente de EE.UU. n.º 6.894.086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica y/o mica sintética recubierta transparente, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia se deba a un índice de refracción diferencial dentro del material y no al índice de refracción diferencial entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones no limitantes, se puede usar una composición fotosensible y/o una composición fotocromática, que altera de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, en la composición de recubrimiento descrita en el presente documento. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles pueden activarse mediante la exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada presenta un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la

composición. En una realización no limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y presentar un color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparecer en cuestión de milisegundos a varios minutos, como entre 20 segundos y 60 segundos. Los ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocromáticos.

5 En una realización no limitante, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática se puede asociar con y/o unirse al menos parcialmente a, tal como mediante enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En contraste con algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del recubrimiento y cristalizarse en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición
10 fotocromática asociada con y/o unida al menos parcialmente a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención tiene una migración mínima fuera del recubrimiento. Los ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y de métodos para prepararlas se identifican en la solicitud de patente de EE.UU. con n.º de serie 10/892.919, presentada el 16 de julio de 2004.

15 En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para conferir el efecto visual y/o de color deseado. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

20 Las composiciones de recubrimiento pueden comprender otros materiales opcionales bien conocidos en la técnica de los recubrimientos superficiales formulados tales como plastificantes, antioxidantes, estabilizadores frente a la luz de amina impedida, absorbentes y estabilizantes de luz UV, tensioactivos, agentes de control del flujo, agentes tixotrópicos tales como arcilla de bentonita, pigmentos, cargas, codisolventes orgánicos, catalizadores, incluyendo ácidos fosfónicos y otros adyuvantes habituales.

25 Se apreciará además que una o más de las composiciones de recubrimiento que forman las diversas capas de recubrimiento descritas en el presente documento pueden ser "un componente" ("1K"), "dos componentes" ("2K") o incluso composiciones de múltiples componentes. Se entenderá que una composición 1K se refiere a una composición en la que todos los componentes de recubrimiento se mantienen en el mismo recipiente tras la
30 fabricación, durante el almacenamiento, etc. Se entenderá que una composición 2K o una composición de múltiples componentes se refieren a una composición en la que diversos componentes se mantienen por separado hasta justo antes de la aplicación. Una composición de recubrimiento 1K o 2K puede aplicarse a un sustrato y curarse mediante cualquier medio convencional, tal como mediante calentamiento, aire forzado y similares.

35 Las composiciones de recubrimiento que forman las diversas capas de recubrimiento descritas en el presente documento se pueden depositar o aplicar sobre el sustrato usando cualquier técnica que se conozca en la materia. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento se pueden aplicar al sustrato mediante cualquiera de varios métodos que incluyen, sin limitación, pulverización, cepillado, inmersión y/o recubrimiento con rodillo, entre otros
40 métodos. Cuando se aplica una pluralidad de composiciones de recubrimiento sobre un sustrato, se ha de observar que una composición de recubrimiento se puede aplicar sobre al menos una parte de una composición de recubrimiento subyacente después de curar la composición de recubrimiento subyacente o antes de que la composición de recubrimiento subyacente se haya curado. Si la composición de recubrimiento se aplica sobre una composición de recubrimiento subyacente que no se ha curado, se pueden curar simultáneamente una o más de las
45 composiciones de recubrimiento no curadas.

Las composiciones de recubrimiento se pueden curar usando cualquier técnica conocida en la materia, tales como, sin limitación, energía térmica, radiación infrarroja, ionizante o actínica, o mediante cualquier combinación de las mismas. En ciertas realizaciones, la operación de curado puede llevarse a cabo a temperaturas ≥ 10 °C. En otras
50 realizaciones, la operación de curado puede llevarse a cabo a una temperatura ≤ 246 °C. En ciertas realizaciones, la operación de curado puede llevarse a cabo a temperaturas que varían entre cualquier combinación de valores, que se citaron en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por ejemplo, la operación de curado se puede llevar a cabo a temperaturas que varían entre 120 °C y 150 °C. Sin embargo, cabe señalar que se pueden usar temperaturas inferiores o superiores según sea necesario para activar los mecanismos de curado.

55 En ciertas realizaciones, las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento son composiciones de recubrimiento curables por humedad a baja temperatura. Como se usa en el presente documento, la expresión "curable por humedad a baja temperatura" se refiere a composiciones de recubrimiento que, tras aplicarse a un sustrato, son capaces de curarse en presencia de aire ambiente, teniendo el aire una humedad relativa del 10 % al 100 %, tal como del 25 % al 80 %, y una temperatura en el intervalo de -10 °C a 120 °C, tal como de 5 °C a 80 °C, en
60 algunos casos de 10 °C a 60 °C y, en otros casos, de 15 °C a 40 °C.

El espesor de la película seca de las capas de recubrimiento descritas en el presente documento puede variar de 0,1 micrómetros a 500 micrómetros. En otras realizaciones, el espesor de la película seca puede ser de ≤ 125 micrómetros, tal como de ≤ 80 micrómetros. Por ejemplo, el espesor de la película seca puede variar de 15
65 micrómetros a 60 micrómetros.

Aunque se han descrito en detalle realizaciones específicas de la invención, los expertos en la materia apreciarán

que podrían desarrollarse diversas modificaciones y alternativas a esos detalles a la luz de las enseñanzas generales de la divulgación. Por consiguiente, las disposiciones concretas desveladas pretenden ser meramente ilustrativas y no limitantes en cuanto al alcance de la invención a la que se ha de dar la amplitud completa de las reivindicaciones adjuntas, y todos y cada uno de los equivalentes de las mismas.

5

Ejemplos

Composición de baño usada en el Ejemplo comparativo I:

10 Resina I: Preparación de la dispersión de resina epoxídica fosfatada

Se calentó una mezcla de 819,2 partes de diglicidiléter de bisfenol A (EEW 188), 263,5 partes de bisfenol A y 116,4 partes de 2-*n*-butoxi-1-etanol y 93,1 partes de 2-etil-1-hexanol a 115 °C. En ese momento, se añadieron 0,8 partes de yoduro de etiltripenilfosfonio. Se calentó esta mezcla y se mantuvo a una temperatura de al menos 165 °C durante una hora. Cuando la mezcla se dejó enfriar hasta 88 °C, se añadieron 58,2 partes de disolvente EKTASOLVE EEH y 23,2 partes de 2-etil-1-hexanol. A 88 °C, se añadió una suspensión que consistía en 32,1 partes de ácido *o*-fosfórico al 85 %, 18,9 partes de ácido fenilfosfónico y 6,9 partes de EKTASOLVE EEH. Seguidamente, se mantuvo la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 120 °C durante 30 minutos. En ese momento, se enfrió la mezcla hasta 100 °C y se fueron añadiendo gradualmente 71,5 partes de agua desionizada. Una vez añadida el agua, se mantuvo una temperatura de aproximadamente 100 °C durante 2 horas. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta 90 °C y se añadieron 90,0 partes de diisopropanolamina, seguidas de 413,0 partes de CYMEL 1130 y 3,0 partes de agua desionizada. Tras 30 minutos de mezcla, se sometieron a dilución inversa 1700,0 partes de esta mezcla en 1.422,3 partes de agua desionizada agitada. Se añadieron 328,7 partes más de agua desionizada para producir una dispersión homogénea que evidenció un contenido de sólidos del 38 % tras 1 hora a 110 °C.

25

El baño de electrodeposición se preparó de la siguiente manera:

Ingredientes	Partes en peso
Resina I – Dispersión de resina epoxídica fosfatada	1.428
Monohexiléter de etilenglicol	39
Eastman Optifilm 400	24
Tetronic 150R1	0,6
Pasta de pigmento ¹	304
Agua desionizada	1.804
¹ Pasta de pigmento gris, ACPP-1120, disponible en PPG Industries, Inc., sólidos al 50 %.	

30 Se mezclaron bien los ingredientes anteriores para producir una mezcla de resina que tenía un contenido de sólidos del 20 % con una proporción de pigmento/aglutinante de 0,2.

Composición de baño usada en el Ejemplo II:

35 Resina II: Preparación de la dispersión de resina epoxídica fosfatada

Se calentó una mezcla de 794,5 partes de diglicidiléter de bisfenol A (EEW 188), 255,6 partes de bisfenol A, 112,8 partes de 2-*n*-butoxi-1-etanol y 90,3 partes de 2-etil-1-hexanol a 115 °C. En ese momento, se añadieron 0,8 partes de yoduro de etiltripenilfosfonio. Se calentó esta mezcla y se mantuvo a una temperatura de al menos 165 °C durante una hora. Cuando la mezcla se dejó enfriar hasta 90 °C, se añadieron 109,9 partes de disolvente EKTASOLVE EEH y 22,5 partes de 2-etil-1-hexanol. A 88 °C, se añadieron 18,4 partes de Rhodite 19A, disponibles en Universal Photonics Incorporated, seguidos de 37,9 partes de ácido *o*-fosfórico al 85 %. Seguidamente, se mantuvo la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 120 °C durante 30 minutos. En ese momento, se enfrió la mezcla hasta 100 °C y se fueron añadiendo gradualmente 69,4 partes de agua desionizada. Una vez añadida el agua, se mantuvo una temperatura de aproximadamente 100 °C durante 2 horas. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta 90 °C y se añadieron 87,3 partes de diisopropanolamina, seguidas de 400,6 partes de CYMEL 1130. Tras 30 minutos de mezcla, se sometieron a dilución inversa 1.700,0 partes de esta mezcla en 1.339,9 partes de agua desionizada agitada. Se añadieron 320,0 partes más de agua desionizada para producir una dispersión homogénea que evidenció un contenido de sólidos del 41,9 % (teóricamente, debería ser del 38 %) tras 1 hora a 110 °C.

El baño de electrodeposición se preparó de la siguiente manera:

Ingredientes	Partes en peso
Resina II. Dispersión de resina epoxídica fosfatada	1.347
Monohexiléter de etilenglicol	39
Eastman Optifilm 400	24
Tetronic 150R1	0.6
Pasta de pigmento ¹	304
Agua desionizada	1.886
¹ Pasta de pigmento gris, ACPP-1120, disponible en PPG Industries, Inc., 50 % de sólidos.	

5 Se mezclaron bien los ingredientes anteriores para producir una mezcla de resina que tenía un contenido de sólidos del 20 % con una proporción de pigmento/aglutinante de 0,2.

Composición de baño usada en el Ejemplo III

10 Resina III: Preparación de la dispersión de resina epoxídica fosfatada

10 Se calentó una mezcla de 794,7 partes de diglicidiléter de bisfenol A (EEW 188), 255,6 partes de bisfenol A, 112,9 partes de 2-*n*-butoxi-1-etanol y 90,3 partes de 2-etil-1-hexanol a 115 °C. En ese momento, se añadieron 0,8 partes de yoduro de etiltrifenilfosfonio. Se calentó esta mezcla y se mantuvo a una temperatura de al menos 165 °C durante una hora. Cuando la mezcla se dejó enfriar hasta 90 °C, se añadieron 109,9 partes de disolvente EKTASOLVE EEH y 22,5 partes de 2-etil-1-hexanol. A 88 °C, se añadieron 18,1 partes de óxido de praseodimio, disponibles en ESPI, seguidos de 37,9 partes de ácido *o*-fosfórico al 85 %. Seguidamente, se mantuvo la mezcla de reacción a una temperatura de al menos 120 °C durante 30 minutos. En ese momento, se enfrió la mezcla hasta 100 °C y se fueron añadiendo gradualmente 69,4 partes de agua desionizada. Una vez añadida el agua, se mantuvo una temperatura de aproximadamente 100 °C durante 2 horas. A continuación, se enfrió la mezcla de reacción hasta 90 °C y se añadieron 87,3 partes de diisopropanolamina, seguidas de 400,6 partes de CYMEL 1130. Tras 30 minutos de mezcla, se sometieron a dilución inversa 1700,0 partes de esta mezcla en 1.339,9 partes de agua desionizada agitada. Se añadieron 320,0 partes más de agua desionizada para producir una dispersión homogénea que evidenció un contenido de sólidos del 42,6 % (teóricamente, debería ser del 38 %) tras 1 hora a 110 °C.

25 El baño de electrodeposición se preparó de la siguiente manera:

Ingredientes	Partes en peso
Resina III. Dispersión de resina epoxídica fosfatada	1.347
Monohexiléter de etilenglicol	39
Eastman Optifilm 400	24
Tetronic 150R1	0,6
Pasta de pigmento ¹	304
Agua desionizada	1.886
¹ Pasta de pigmento gris, ACPP-1120, disponible en PPG Industries, Inc., 50 % de sólidos.	

30 Se mezclaron bien los ingredientes anteriores para producir una mezcla de resina que tenía un contenido de sólidos del 19 % con una proporción de pigmento/aglutinante de 0,2.

Preparación de paneles

Paneles tratados con Alodine

35 Se limpiaron paneles de aluminio desnudo 2024-T3 mediante inmersión en una solución de RIDOLINE 298, un limpiador alcalino disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos a 54,4 °C (130 °F). Tras la limpieza

- 5 alcalina, se sumergieron los paneles en agua corriente durante un minuto en condiciones ambientales. A continuación, se sumergieron los paneles en una solución de DEOXIDIZER 6/16, un desoxidante ácido disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos y treinta segundos en condiciones ambientales. Tras la desoxidación ácida, se sumergieron los paneles en agua corriente durante un minuto en condiciones ambientales. A continuación, se sumergieron los paneles en una solución de ALODINE 1200S, un recubrimiento de conversión disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos y treinta segundos en condiciones ambientales. Los paneles se sumergieron luego en agua desionizada durante un minuto en condiciones ambientales, seguido de un enjuague final por pulverización de agua desionizada. Los paneles se secaron al aire antes de su uso.
- 10 A continuación, se sometieron los paneles a electrorrecubrimiento en un baño de electrodeposición (descrito previamente con anterioridad) tras someter el baño a una ultrafiltración del 50 %. La electrodeposición se realizó a de 90 a 170 voltios durante 90 segundos a temperaturas del baño de 24-27 °C. Tras la electrodeposición, se hornearon los paneles todos a 93 °C (200 °F) durante 30 min en un horno a gas. A continuación, se sometieron los paneles a electrorrecubrimiento con niebla salina neutra de ASTM B117 al 5 % durante 3.000 horas.
- 15

Sumario de resultados del ensayo

Baño	Tratamiento previo	DFT media	Recuento medio total de ampollas
Ejemplo I*	Alodine 1200S	0,85	17
Ejemplo I + 3000 ppm de benzotriazol ^{1*}	Alodine 1200S	0,97	15
Ejemplo II*	Alodine 1200S	0,89	17
Ejemplo II + 3.000 ppm de benzotriazol ¹	Alodine 1200S	0,61	8
Ejemplo III*	Alodine 1200S	0,66	15
Ejemplo III + 3.000 ppm de benzotriazol ¹	Alodine 1200S	0,61	11

¹El benzotriazol se añadió posteriormente a cada ejemplo disolviendo el material en el monohexiléter de etilenglicol enumerado para cada ejemplo. La solución se añadió a las respectivas resinas antes de la adición del resto de los componentes. El benzotriazol se añadió de modo que la concentración final en la cantidad total de los respectivos baños fue de 3.000 ppm.

*Ejemplos comparativos.

- 20 Los resultados del ensayo indicaron que los paneles del Ejemplo II y III con benzotriazol mostraron un mejor rendimiento de la corrosión (es decir, menor formación de ampollas, cara y gramil), menos corrosión en el gramil y menos picaduras en comparación con los paneles del Ejemplo I.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para proporcionar un recubrimiento sobre un sustrato de aluminio, que comprende hacer pasar corriente eléctrica entre el sustrato que actúa como un ánodo y un cátodo en contacto eléctrico con un baño de electrodeposición, en donde el baño de electrodeposición comprende una dispersión acuosa de resina que comprende:
- (a) una resina epoxídica fosfatada no gelificada, neutralizada con una base;
- (b) un elemento de la serie de los lantánidos que tiene un estado de oxidación +3 y/o +4; y
- (c) un azol.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho elemento de la serie de los lantánidos comprende cerio, praseodimio o terbio, o dicho elemento de la serie de los lantánidos comprende al menos dos de cerio, praseodimio y terbio.
3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la resina epoxídica se selecciona de un poliglicidiléter de un polifenol y una resina acrílica con funcionalidad epoxídica; o la resina epoxídica fosfatada tiene un índice de acidez de 15 a 50 basado en los sólidos de la resina.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la dispersión comprende además:
- a) un monoepóxido monomérico; o
- b) un agente de curado.
5. El proceso de la reivindicación 1 en el que la resina epoxídica fosfatada contiene de 0,1 a 0,8 moles de ácido fosfórico por equivalente de epoxi y de 0,01 a 0,4 moles de un ácido fosfónico y/o organofosfónico por equivalente de epoxi.
6. El proceso de la reivindicación 4b), en el que el agente de curado comprende un aminoplasto.
7. El proceso de la reivindicación 4b), en el que (a) la resina epoxídica fosfatada está presente en una cantidad del 50 al 90 por ciento en peso y (b) el agente de curado está presente en una cantidad del 10 al 50 por ciento en peso, estando los porcentajes basados en el peso total de los sólidos de (a) y (b).
8. El proceso de la reivindicación 5, en el que el ácido organofosfónico es ácido fenilfosfónico.
9. El proceso de la reivindicación 1, en el que
- el azol comprende benzotriazol, 3-mercaptop-1,2,4-triazol, 2-mercaptobenzotiazol, 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 1-metilbenzotriazol o una combinación de los mismos; o
- el azol está presente en la composición en cantidades del 0,001 al 1,0 por ciento en peso, basadas en el peso total de los sólidos de la dispersión acuosa de resina.
10. El proceso de la reivindicación 1, en el que dicho elemento de la serie de los lantánidos está presente en la composición en una cantidad del 0,015 al 3,2 por ciento en peso, basada en el peso total de los sólidos de la dispersión acuosa de resina.
11. Un método de recubrimiento de un sustrato de aluminio que comprende:
- (a) depositar una composición de recubrimiento de conversión que comprende un compuesto de metal del Grupo IIIB o del Grupo IVB sobre al menos una parte del sustrato; y
- (b) electrodepositar una composición de recubrimiento sobre al menos una parte del recubrimiento de conversión,
- en el que la composición de recubrimiento comprende una dispersión acuosa de resina que comprende:
- (i) una resina epoxídica fosfatada no gelificada, neutralizada con una base;
- (ii) un elemento de la serie de los lantánidos que tiene un estado de oxidación +3 y/o +4; y
- (iii) un azol.
12. El método de la reivindicación 11, en el que la resina epoxídica fosfatada comprende una mezcla del producto de reacción de uno o más compuestos epoxídicos poliméricos con ácido fosfórico y con un ácido organofosfónico y/o un ácido organofosfónico.
13. Un sustrato recubierto de acuerdo con la reivindicación 12.

14. Una dispersión acuosa de resina, que comprende:

- (a) una resina epoxídica fosfatada no gelificada, neutralizada con una base;
- (b) un elemento de la serie de los lantánidos que tiene un estado de oxidación +3 y/o +4; y
- (c) un azol.

5