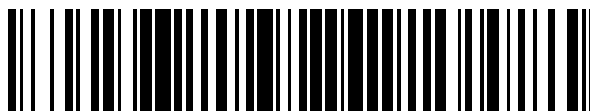


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 538**

51 Int. Cl.:

C23C 22/44 (2006.01)

C25D 13/02 (2006.01)

C25D 13/20 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2013 PCT/US2013/055354**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.03.2014 WO14035691**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2013 E 13756764 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2890830**

54 Título: **Composiciones de pretratamiento de zirconio que contienen molibdeno, métodos asociados para tratar sustratos metálicos y sustratos metálicos revestidos relacionados**

30 Prioridad:

29.08.2012 FR 1258080

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SUDOUR, MICHEL;
WOZNIAK, ALINE y
MAINTIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 686 538 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

Composiciones de pretratamiento de zirconio que contienen molibdeno, métodos asociados para tratar sustratos metálicos y sustratos metálicos revestidos relacionados

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de pretratamiento y a métodos para tratar un sustrato metálico, que incluyen sustratos ferrosos tales como acero laminado en frío y acero electrolgalvanizado, o aleaciones de aluminio. La presente invención también se refiere a un sustrato metálico revestido.

Antecedentes de la invención

Es común el uso de revestimientos protectores sobre sustratos metálicos para mejorar la resistencia a la corrosión y la adherencia de la pintura. Las técnicas convencionales para el revestimiento de tales sustratos incluyen técnicas que implican pretratar el sustrato metálico con un revestimiento de conversión de fosfato y enjuagues que contienen cromo. Sin embargo, el uso de dichas composiciones que contienen fosfato y/o cromato, es motivo de preocupación para el medio ambiente y la salud.

Como resultado, se han desarrollado composiciones de pretratamiento libres de cromato y/o libres de fosfato. Tales composiciones se basan generalmente en mezclas químicas que reaccionan con la superficie del sustrato y se unen a ella para formar una capa protectora. Por ejemplo, las composiciones de pretratamiento basadas en un compuesto metálico del Grupo IIIB o IVB se han vuelto más frecuentes recientemente. Tales composiciones a menudo contienen una fuente de flúor libre, es decir, flúor que se aísla en la composición de pretratamiento, en oposición al flúor que se une a otro elemento, tal como el metal del Grupo IIIB o del IVB. El flúor libre puede grabar la superficie del sustrato metálico, promoviendo así la deposición de un revestimiento de metal del Grupo IIIB o del IVB. Sin embargo, la capacidad de resistencia a la corrosión de estas composiciones de pretratamiento ha sido en general significativamente inferior a los pretratamientos convencionales que contienen fosfato y/o cromo.

El documento US 7.749.368 B2 (US 2008/145678 A1) describe métodos para revestir un sustrato metálico con un revestimiento que contiene itrio. Los documentos JP 2004 183015 A, US 6.432.224 B1 y WO 2006/043727 A1 describen composiciones que comprenden metales del Grupo IVB y/o del Grupo IIIB, fluoruro libre y molibdeno. El documento WO 2012/167889 A1, que es un documento del estado de la técnica según el Art. 54 (3) EPC, describe métodos para producir una tira de aluminio o aleación de aluminio que incluye un procedimiento sin enjuague y con enjuague.

Sería deseable proporcionar métodos para tratar un sustrato metálico que superen al menos algunas de las desventajas anteriormente descritas del estado de la técnica, incluidas las desventajas medioambientales asociadas al uso de cromatos y/o fosfatos. También sería deseable proporcionar métodos para tratar sustratos metálicos que impartan propiedades de resistencia a la corrosión que sean equivalentes, o incluso superiores, a las propiedades de resistencia a la corrosión impartidas mediante el uso de revestimientos de conversión de fosfato. También sería deseable proporcionar sustratos metálicos revestidos relacionados.

Sumario de la invención

En ciertos aspectos, la presente invención se refiere a un método de revestimiento de un sustrato metálico que comprende: pretratar el sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende un metal del Grupo IIIB y/o Grupo IVB, fluoruro libre y molibdeno; en donde el molibdeno comprende de 2 a 500 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento; y depositar electroforéticamente una composición de revestimiento sobre el sustrato metálico, en donde la composición de revestimiento comprende itrio.

En otros aspectos, la presente invención se refiere a una composición de pretratamiento para tratar un sustrato metálico que comprende un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB, fluoruro libre, un metal electropositivo que comprende cobre y molibdeno; en donde el molibdeno comprende de 2 a 500 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento.

En otros aspectos, la presente invención se refiere a un sustrato metálico pretratado que comprende una capa superficial que comprende el residuo de la composición de pretratamiento de la reivindicación 10 sobre al menos una parte del sustrato, en donde la cobertura de la película del residuo de la composición de pretratamiento es de 1 mg/m² a 1000 mg/m². En otros aspectos, la presente invención se refiere al uso de una composición de revestimiento para depositar electroforéticamente una composición de revestimiento sobre el sustrato metálico, en donde la composición de revestimiento comprende itrio y en donde el sustrato metálico comprende el residuo de la composición de pretratamiento según se ha definido anteriormente.

En otros aspectos, la presente invención se refiere a un sustrato metálico revestido electroforéticamente que comprende el residuo de la composición de pretratamiento según se ha definido anteriormente sobre una superficie

del sustrato metálico, y una composición de revestimiento depositada electroforéticamente sobre al menos una parte de la capa superficial tratada, en donde la composición de revestimiento comprende itrio.

Descripción detallada

Para los fines de la siguiente descripción detallada, se entenderá que la invención puede asumir diversas variaciones y secuencias de etapas alternativas, salvo que se especifique expresamente lo contrario. Además, a excepción de cualquiera de los ejemplos operativos, o cuando se indique de otro modo, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que han de obtener mediante la presente invención. Cuanto menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debería interpretarse al menos a la luz del número de cifras significativas indicadas y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo ordinarias.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la variación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

Asimismo, se debería entenderse que cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos comprendidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de “1 a 10” pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente lo contrario. Además, en esta solicitud, el uso de “o” significa “y/o” a menos que se indique específicamente lo contrario, incluso aunque “y/o” se pueda usar explícitamente en ciertos casos.

A menos que se describa lo contrario en el presente documento, tal y como se usa en el presente documento, el término “sustancialmente libre” significa que un material particular no se agrega intencionalmente a una composición y solo está presente en cantidades traza o como impureza. Tal y como se usa en el presente documento, el término “completamente libre” significa que una composición no comprende un material particular. Es decir, la composición comprende 0 por ciento en peso de tal material.

La presente invención proporciona un método de revestimiento de un sustrato metálico que comprende pretratar el sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB, fluoruro libre y molibdeno; en el que el molibdeno comprende de 2 a 500 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento; y depositar electroforéticamente una composición de revestimiento sobre el sustrato metálico, en donde la composición de revestimiento comprende itrio.

Además, la presente invención se refiere a una composición de pretratamiento para tratar un sustrato metálico que comprende un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB, fluoruro libre, molibdeno, un metal electropositivo que comprende cobre, en donde el molibdeno comprende de 2 a 500 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento. El litio también se puede incluir en la composición de pretratamiento. En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento puede estar sustancialmente libre de fosfatos y/o cromatos. El tratamiento del sustrato metálico con la composición de pretratamiento da como resultado buenas propiedades de resistencia a la corrosión. La inclusión de molibdeno en y/o molibdeno en combinación con litio en la composición de pretratamiento puede proporcionar una mejora del rendimiento contra la corrosión del acero y los sustratos de acero.

Los sustratos metálicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen los que se usan a menudo en el ensamblaje de carrocerías de automóviles, piezas automotrices y otros artículos, tales como piezas metálicas pequeñas, incluyendo elementos de sujeción, es decir, tuercas, pernos, tornillos, pasadores, clavos, clips, botones y similares. Ejemplos específicos de sustratos metálicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero revestido con metal de zinc, compuestos de zinc o aleaciones de zinc, tales como acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado y acero chapado con aleación de zinc. Además, se pueden usar aleaciones de aluminio, acero chapado en aluminio y sustratos de acero chapado en aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen cobre y magnesio, así como aleaciones de estos materiales. Además, el sustrato metálico que se trata mediante los métodos de la presente invención puede ser un borde de corte de un sustrato tratado de otro modo y/o revestido sobre el resto de su superficie. El sustrato metálico tratado de acuerdo con los métodos de la presente invención puede estar en forma de, por ejemplo, una lámina de metal o una pieza fabricada.

El sustrato a ser tratado de acuerdo con los métodos de la presente invención se puede limpiar primero para eliminar grasa, suciedad u otra materia extraña. Esto se hace a menudo empleando limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tales como los que se comercializan y se usan convencionalmente en procedimientos de pretratamiento de metales. Ejemplos de limpiadores alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen Chemkleen 163, Chemkleen 166M/C, Chemkleen 490MX, Chemkleen 2010LP, Chemkleen 166 HP, Chemkleen 166 M, Chemkleen 166 M/Chemkleen 171/11, todos ellos comercializados por PPG Industries, Inc. Tales limpiadores suelen ir seguidos y/o precedidos de un enjuague con agua.

En ciertas realizaciones, antes de la etapa de pretratamiento, el sustrato puede ponerse en contacto con una solución de preenjuague. Las soluciones de preenjuague, en general, pueden usar ciertos iones metálicos solubilizados u otros materiales inorgánicos (tales como fosfatos o fluoruros o ácidos simples o complejos) para mejorar la protección contra la corrosión de los sustratos metálicos pretratados. En la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010/0159258A1 transferida a PPG Industries, Inc. se describen soluciones de preenjuague sin cromo adecuadas que se pueden usar en la presente invención.

La presente invención se refiere a métodos para tratar un sustrato metálico, con o sin el preenjuague opcional, que comprenden poner en contacto el sustrato metálico con una composición de pretratamiento según se define en la reivindicación 1 del presente documento. Tal y como se usa en el presente documento, el término "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que, al entrar en contacto con el sustrato, reacciona y altera químicamente la superficie del sustrato y se une a ella para formar una capa protectora.

La composición de pretratamiento puede comprender un vehículo, a menudo un medio acuoso, de modo que la composición esté en forma de solución o dispersión de un compuesto de metal del Grupo IIIB o IVB en el vehículo. En estas realizaciones, la solución o dispersión puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de varias técnicas conocidas, tales como remojo o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, barrido o revestimiento por rodillo. En ciertas realizaciones, la solución o dispersión cuando se aplica al sustrato metálico está a una temperatura que varía de 60 a 185 °F (15 a 85 °C). Por ejemplo, el procedimiento de pretratamiento puede llevarse a cabo a temperatura ambiente o de habitación. El tiempo de contacto suele ser de 10 segundos a 5 minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

Tal y como se usa en el presente documento, el término "metal del Grupo IIIB y/o del IVB" se refiere a un elemento que está en el Grupo IIIB o en el Grupo IVB de la Tabla Periódica CAS de los Elementos. Cuando sea aplicable, podrá usarse el propio metal. En ciertas realizaciones, se usan compuestos de un metal del Grupo IIIB y/o Grupo IVB. Tal y como se usa en el presente documento, el término "compuesto de metal del Grupo IIIB y/o IVB" se refiere a compuestos que incluyen al menos un elemento que está en el Grupo IIIB o Grupo IVB de la Tabla Periódica CAS de los Elementos.

En ciertas realizaciones, el compuesto de metal del Grupo IIIB y/o del IVB usado en la composición de pretratamiento es un compuesto de zirconio, titanio, hafnio, itrio, cerio o una mezcla de los mismos. Compuestos adecuados de zirconio incluyen, pero no se limitan a, ácido hexafluorozircónico, sales de metal alcalino y de amonio de los mismos, carbonato de amonio zirconio, nitrato de zirconilo, sulfato de zirconilo, carboxilatos de zirconio e hidroxycarboxilatos de zirconio, tales como ácido hidrofluorozircónico, acetato de zirconio, oxalato de zirconio, glicolato de amonio zirconio, lactato de amonio zirconio, citrato de amonio zirconio y mezclas de los mismos. Los compuestos adecuados de titanio incluyen, pero no se limitan a, ácido fluorotitanico y sus sales. Un compuesto adecuado de hafnio incluye, pero no se limita a, nitrato de hafnio. Un compuesto adecuado de itrio incluye, pero no se limita a, nitrato de itrio. Un compuesto adecuado de cerio incluye, pero no se limita a, nitrato ceroso.

En ciertas realizaciones, el metal del Grupo IIIB y/o del IVB está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 50 a 500 partes por millón ("ppm") de metal, tal como de 75 a 250 ppm, basado en el peso total de todos los ingredientes de la composición de pretratamiento. La cantidad de metal del Grupo IIIB y/o IVB en la composición de pretratamiento puede oscilar entre los valores citados, incluyendo los valores citados.

La fuente de fluoruro libre en las composiciones de pretratamiento de la presente invención puede variar. Por ejemplo, en algunos casos, el fluoruro libre puede derivar del compuesto de metal del Grupo IIIB y/o IVB usado en la composición de pretratamiento, tal como es el caso, por ejemplo, del ácido hexafluorozircónico. A medida que el metal del Grupo IIIB y/o IVB se deposita sobre el sustrato metálico durante el procedimiento de pretratamiento, el flúor en el ácido hexafluorozircónico se convertirá en fluoruro libre y el nivel de fluoruro libre en la composición de pretratamiento, si no se controla, aumentará con el tiempo a medida que el metal se pretrata con la composición de pretratamiento de la presente invención.

Además, la fuente de fluoruro libre en las composiciones de pretratamiento de la presente invención puede incluir un compuesto distinto del compuesto de metal del Grupo IIIB y/o del IVB. Ejemplos no limitantes de tales fuentes incluyen HF, NH₄F, NH₄HF₂, NaF y NaHF₂. Tal y como se usa en el presente documento, el término "fluoruro libre" se refiere a iones de fluoruro aislados.

En ciertas realizaciones, el fluoruro libre está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 5 a 250 ppm, tal como de 25 a 150 ppm, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento. La cantidad de fluoruro libre en la composición de pretratamiento puede oscilar entre los valores citados, incluyendo los valores citados.

5 En ciertas realizaciones, una relación K de un compuesto (A) que contiene un metal del Grupo IIIB y/o Grupo IVB en peso molar a un compuesto (B) que contiene flúor como fuente de suministro de fluoruro libre en peso molar calculado como HF tiene una relación de $K=A/B$, en donde $K>0,10$. En ciertas realizaciones, $0,11<K<0,25$.

10 En ciertas realizaciones, la fuente de molibdeno utilizada en la composición de pretratamiento está en forma de una sal. Sales de molibdeno adecuadas son el molibdato de sodio, molibdato de calcio, molibdato de potasio, molibdato de amonio, cloruro de molibdeno, acetato de molibdeno, sulfamato de molibdeno, formiato de molibdeno o lactato de molibdeno. En ciertas realizaciones, la inclusión de molibdeno en la composición de pretratamiento da como resultado una mejora de la resistencia a la corrosión del acero y los sustratos de acero.

15 El molibdeno está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 2 a 500 ppm, tal como de 5 a 500 ppm, tal como de 5 a 150 ppm, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento. La cantidad de molibdeno en la composición de pretratamiento puede oscilar entre los valores citados, incluyendo los valores citados.

20 En ciertas realizaciones, la relación molar del metal del Grupo IIIB y/o IVB al molibdeno está entre 100:1 y 1:10, por ejemplo, entre 30:1 y 11.

25 Las composiciones de pretratamiento también comprenden un metal electropositivo que comprende cobre. Tal y como se usa en el presente documento, el término "metal electropositivo" se refiere a los metales que son más electropositivos que el sustrato metálico. Esto significa que, para los fines de la presente invención, el término "metal electropositivo" abarca metales que se oxidan menos fácilmente que el metal del sustrato metálico que está siendo tratado. Como apreciarán los expertos en la materia, la tendencia de un metal a oxidarse se denomina potencial de oxidación, se expresa en voltios y se mide con relación a un electrodo de hidrógeno estándar, al que se asigna arbitrariamente un potencial de oxidación de cero. El potencial de oxidación de varios elementos se presenta en la

30 Tabla 1 a continuación. Un elemento se oxida menos fácilmente que otro elemento si tiene un valor de voltaje, E^* , en la tabla siguiente, mayor que el elemento con el que se compara.

Tabla 1

Elemento	Reacción de semicelda	Voltaje, E^*
Potasio	$K^+ + e \rightarrow K$	-2,93
Calcio	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
Sodio	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
Magnesio	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,37
Aluminio	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
Zinc	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-0,76
Hierro	$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$	-0,44
Níquel	$Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$	-0,25
Estaño	$Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$	-0,14
Plomo	$Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$	-0,13
Hidrógeno	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	-0,00
Cobre	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	0,34
Mercurio	$Hg_2^{2+} + 2e \rightarrow 2Hg$	0,79
Plata	$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,80

Oro	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	1,50
-----	--	------

Por lo tanto, como será evidente, cuando el sustrato metálico comprende uno de los materiales enumerados anteriormente, tal como el acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero revestido de metal de zinc, compuestos de zinc o aleaciones de zinc, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado, acero chapado en aleación de zinc, aleaciones de aluminio, acero chapado en aluminio, acero chapado en aleación de aluminio, magnesio y aleaciones de magnesio, los metales electropositivos adecuados para su deposición incluyen, por ejemplo, níquel, cobre, plata y oro, así como mezclas de los mismos.

El metal electropositivo comprende cobre, pudiendo tanto los compuestos solubles como los insolubles servir como fuente de cobre en las composiciones de pretratamiento. Por ejemplo, la fuente de suministro de iones de cobre en la composición de pretratamiento puede ser un compuesto de cobre soluble en agua. Ejemplos específicos de tales materiales incluyen, pero no se limitan a, cianuro de cobre, cianuro de cobre y potasio, sulfato de cobre, nitrato de cobre, pirofosfato de cobre, tiocianato de cobre, tetrahidrato de etilendiaminotetraacetato de cobre disódico, bromuro de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloruro de cobre, fluoruro de cobre, gluconato de cobre, citrato de cobre, lauroil sarcosinato de cobre, formiato de cobre, acetato de cobre, propionato de cobre, butirato de cobre, lactato de cobre, oxalato de cobre, fitato de cobre, tartrato de cobre, malato de cobre, succinato de cobre, malonato de cobre, maleato de cobre, benzoato de cobre, salicilato de cobre, aspartato de cobre, glutamato de cobre, fumarato de cobre, glicerofosfato de cobre, clorofilina de cobre y sodio, fluorosilicato de cobre, fluoroborato de cobre y yodato de cobre, así como sales de cobre de ácidos carboxílicos en la serie homóloga de ácido fórmico a ácido decanoico, sales de cobre de ácidos polibásicos en la serie de ácido oxálico a ácido subérico, y sales de cobre de ácidos hidroxicarboxílicos, incluidos los ácidos glicólico, láctico, tartárico, málico y cítrico.

Cuando los iones de cobre suministrados por tal compuesto de cobre soluble en agua se precipitan como impurezas en forma de sulfato de cobre, óxido de cobre, etc., puede ser deseable agregar un agente complejante que suprima la precipitación de los iones de cobre, estabilizándolos así como un complejo de cobre en la solución.

En ciertas realizaciones, el compuesto de cobre se agrega como una sal de complejo de cobre, tal como $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$ o Cu-EDTA, que puede estar presente de manera estable en la composición de pretratamiento por sí sola, pero también es posible formar un complejo de cobre que puede estar presente de manera estable en la composición de pretratamiento mediante la combinación de un agente complejante con un compuesto que es difícilmente soluble por sí mismo. Ejemplos de los mismos incluyen un complejo de cianuro de cobre formado por una combinación de CuCN y KCN o una combinación de CuSCN y KSCN o KCN, y un complejo de Cu-EDTA formado por una combinación de CuSO_4 y $\text{EDTA} \cdot 2\text{Na}$.

Con respecto al agente complejante, se puede usar un compuesto que puede formar un complejo con iones de cobre. Ejemplos de los mismos incluyen compuestos inorgánicos tales como compuestos de cianuro y compuestos de tiocianato, y ácidos policarboxílicos, y ejemplos específicos de los mismos incluyen ácido etilendiaminotetraacético, sales de ácido etilendiaminotetraacético tales como dihidrato de etilendiaminotetraacetato de dihidrógeno disódico, ácidos aminocarboxílicos tales como ácido nitrilotriacético y ácido iminodiacético, ácidos oxicarboxílicos tales como ácido cítrico y ácido tartárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido etilendiaminotetrametilenfosfónico y glicina.

En ciertas realizaciones, el metal electropositivo que comprende cobre está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad inferior a 100 ppm, tal como de 1 o 2 ppm a 35 o 40 ppm, basado en el peso total de todos los ingredientes de la composición de pretratamiento. La cantidad de metal electropositivo que comprende cobre en la composición de pretratamiento puede oscilar entre los valores citados, incluyendo los valores citados.

En ciertas realizaciones, las composiciones de pretratamiento también pueden comprender litio. En ciertas realizaciones, la fuente de litio usada en la composición de pretratamiento está en forma de una sal. Sales de litio adecuadas son nitrato de litio, sulfato de litio, fluoruro de litio, cloruro de litio, hidróxido de litio, carbonato de litio y yoduro de litio.

En ciertas realizaciones, el litio está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de 5 a 500 ppm, tal como de 25 a 125 ppm, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento. En ciertas realizaciones, el litio está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de menos de 200 ppm. La cantidad de litio en la composición de pretratamiento puede oscilar entre los valores citados, incluyendo los valores citados.

En ciertas realizaciones, el pH de la composición de pretratamiento varía de 1 a 6, tal como de 2 a 5,5. El pH de la composición de pretratamiento puede ajustarse usando, por ejemplo, cualquier ácido o base según sea necesario. En ciertas realizaciones, el pH de la solución se mantiene mediante la inclusión de un material básico, que incluye bases solubles en agua y/o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de amonio, amoniaco y/o aminas tales como como trietilamina, metiletil amina o mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también puede comprender un aglutinante resinoso. Las resinas adecuadas incluyen productos de reacción de una o más alcanolaminas y un material epoxi-funcional que contiene al menos dos grupos epoxi, tales como los descritos en la patente de Estados Unidos n.º 5.653.823. En algunos casos, tales resinas contienen funcionalidad beta hidroxí éster, imida o sulfuro, incorporada mediante el uso de ácido dimetilolpropiónico, ftalimida o mercaptoglicerina como un reactivo adicional en la preparación de la resina. De manera alternativa, el producto de reacción es el del éter diglicídico de Bisfenol A (comercializado por Shell Chemical Company como EPON 880), ácido dimetilolpropiónico y dietanolamina en una relación molar de 0,6 a 5,0:0,05 a 5,5:1. Otros aglutinantes resinosos adecuados incluyen ácidos poliacrílicos solubles en agua y dispersables en agua como se describe en las patentes de Estados Unidos números 3.912.548 y 5.328.525; resinas de fenol formaldehído como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 5.662.746; poliamidas solubles en agua tales como las descritas en el documento WO 95/33869; copolímeros de ácido maleico o acrílico con éter alílico como se describe en la solicitud de patente canadiense n.º 2.087.352; y resinas solubles y dispersables en agua que incluyen resinas epoxi, aminoplastos, resinas de fenol-formaldehído, taninos y fenoles de polivinilo como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 5.449.415.

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

En otras realizaciones, sin embargo, la composición de pretratamiento puede estar sustancialmente libre o, en algunos casos, completamente libre, de cualquier aglutinante resinoso. Tal y como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento, significa que cualquier aglutinante resinoso está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad traza de menos de 0,005 por ciento en peso. Tal y como se usa en el presente documento, el término "completamente libre" significa que no hay ningún aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento en absoluto.

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

Otros materiales opcionales incluyen tensioactivos que funcionan como desespumantes o agentes humectantes del sustrato. Se pueden usar tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros y/o no iónicos. Los tensioactivos desespumantes a menudo están presentes en niveles de hasta 1 por ciento en peso, tal como hasta 0,1 por ciento en peso, y los agentes humectantes están presentes normalmente en niveles de hasta 2 por ciento, tal como hasta 0,5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición de pretratamiento.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también puede comprender un silano, tal como, por ejemplo, un agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo amino, un hidrolizado del mismo o un polímero del mismo, como se describe en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2004/0163736 A1 en [0025] a [0031]. En otras realizaciones de la presente invención, sin embargo, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre, o, en algunos casos, completamente libre, de cualquier agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo amino. Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo amino en la composición de pretratamiento, significa que cualquier agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo amino, hidrolizado del mismo o polímero del mismo que está presente en la composición de pretratamiento está presente en una cantidad traza de menos de 5 ppm. Como se usa en el presente documento, el término "completamente libre" significa que no hay ningún agente de acoplamiento de silano que contenga un grupo amino, hidrolizado del mismo, ni polímero del mismo en la composición de pretratamiento en absoluto.

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

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre, de iones de fosfato. Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre" cuando se usa en referencia a la ausencia de iones de fosfato en la composición de pretratamiento, significa que los iones de fosfato no están presentes en la composición a tal grado que los iones de fosfato causan una carga sobre el medio ambiente. Por ejemplo, los iones de fosfato pueden estar presentes en la composición de pretratamiento en

una cantidad traza de menos de 10 ppm. Es decir, los iones de fosfato no se usan sustancialmente y se elimina la formación de lodos, tal como de fosfato de hierro y fosfato de zinc, formados en el caso de usar un agente de tratamiento a base de fosfato de zinc.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente, o en algunos casos, completamente libre, de cromo. Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre" cuando se usa en referencia a la ausencia de cromo en la composición de pretratamiento, significa que cualquier cromo está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad traza de menos de 5 ppm. Como se usa en el presente documento, el término "completamente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de cromo en la composición de pretratamiento, significa que no hay cromo en la composición de pretratamiento en absoluto.

La cobertura de la película del residuo de la composición de revestimiento de pretratamiento varía de 1 a 1000 miligramos por metro cuadrado (mg/m^2), por ejemplo, de 10 a 400 mg/m^2 . En ciertas realizaciones, el grosor del revestimiento de pretratamiento puede ser de menos de 1 micrómetro y, por ejemplo, puede ser de 1 a 500 nanómetros, o de 10 a 300 nanómetros.

Después del contacto con la solución de pretratamiento, el sustrato opcionalmente puede enjuagarse con agua y secarse. En ciertas realizaciones, el sustrato se puede secar durante 0,5 a 30 minutos en un horno de 15 a 200 °C (60 a 400 °F), tal como durante 10 minutos a 70 °F.

Opcionalmente, después de la etapa de pretratamiento, el sustrato puede ponerse en contacto con una solución de post-enjuague. Las soluciones de post-enjuague, en general, utilizan ciertos iones metálicos solubilizados u otros materiales inorgánicos (tales como fosfatos o fluoruros simples o complejos) para mejorar la protección contra la corrosión de sustratos metálicos pretratados. Estas soluciones de post-enjuague pueden ser soluciones de post-enjuague que contienen cromo o que no contienen cromo. Las soluciones de post-enjuague adecuadas que sin cromo que pueden utilizarse en la presente invención se describen en las patentes de Estados Unidos números 5.653.823; 5.209.788; y 5.149.382; todas transferidas a PPG Industries, Inc. Además, materiales orgánicos (resinosos o de otro modo) tales como epóxidos fosfatizados, polímeros que contienen ácido carboxílico solubilizados en la base, interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de ésteres de hidroxilalquilo de ácidos carboxílicos insaturados y resinas que contienen grupos sal de amina (tales como los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias) también se pueden utilizar solos o en combinación con iones metálicos solubilizados y/u otros materiales inorgánicos.

Después del post-enjuague opcional (cuando se utiliza), el sustrato puede enjuagarse con agua antes de su procesamiento posterior.

En los métodos de la presente invención, después de que el sustrato se pone en contacto con la composición de pretratamiento, se pone luego en contacto con una composición de revestimiento que contiene itrio depositada electroforéticamente que comprende una resina formadora de película. Sin embargo, como se describe en más detalle a continuación, tal contacto comprende una etapa de electrorrevestimiento en la que se deposita una composición electrodepositable sobre el sustrato metálico por electrodeposición.

Tal y como se usa en el presente documento, el término "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua autoestable sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras la eliminación de cualquier diluyente o vehículo presente en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o elevada. Las resinas formadoras de película convencionales que se pueden usar incluyen, sin limitación, las normalmente usadas en composiciones de revestimiento OEM automotrices, composiciones de revestimiento de reacabado de automóviles, composiciones de revestimiento industrial, composiciones de revestimiento arquitectónico, composiciones de revestimiento con bobina y composiciones de revestimiento aeroespacial, entre otras.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de película termoendurecible. Tal y como se usa en el presente documento, el término "termoendurecible" se refiere a resinas que se "endurecen" irreversiblemente tras el curado o la reticulación, en las que las cadenas de polímero de los componentes poliméricos se unen entre sí mediante enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia habitualmente a una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición a menudo inducida, por ejemplo, por calor o radiación. Las reacciones de curado o reticulación también se pueden llevar a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, una resina termoendurecible no se funde tras la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de película termoplástica. Tal y como se usa en el presente documento, el término "termoplástico" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no se unen mediante enlaces covalentes y que, por lo tanto, pueden experimentar un flujo de líquido al calentarse y son solubles en disolventes.

El sustrato se pone en contacto con una composición de revestimiento que contiene itrio que comprende una resina formadora de película mediante una etapa de electrorrevestimiento en la que una composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico por electrodeposición. En el procedimiento de electrodeposición, el sustrato

metálico que está siendo tratado, que sirve como un electrodo, y un contraelectrodo eléctricamente conductor se ponen en contacto con una composición electrodepositable iónica. Al paso de una corriente eléctrica entre el electrodo y el contraelectrodo mientras están en contacto con la composición electrodepositable, una película adherente de la composición electrodepositable se depositará de manera sustancialmente continua sobre el sustrato metálico.

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

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

En ciertas realizaciones, las composiciones electrodepositables que contienen itrio usadas en ciertas realizaciones de la presente invención contienen, como polímero formador de película principal, una resina electrodepositable iónica, a menudo catiónica, que contiene hidrógeno activo. Se conoce una amplia variedad de resinas formadoras de película electrodepositables y se pueden usar en la presente invención siempre que los polímeros sean "dispersables en agua", es decir, adaptados para ser solubilizados, dispersados o emulsionados en agua. El polímero dispersable en agua es de naturaleza iónica, es decir, el polímero contendrá grupos funcionales aniónicos para impartir una carga negativa o, como a menudo se prefiere, grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

Ejemplos de resinas formadoras de películas adecuadas para su uso en composiciones electrodepositables aniónicas son los polímeros que contienen ácido carboxílico de base solubilizada, tal como el producto de reacción o aducto de un aceite secante o un éster de ácido graso semisecante con un ácido dicarboxílico o anhídrido; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido insaturado o anhídrido y cualquier material modificador insaturado adicional que se hace reaccionar adicionalmente con poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de hidroxi-alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Otra resina formadora de película electrodepositable adecuada comprende un vehículo de alquido-aminoplástico, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina amino-aldehído. Otra composición de resina electrodepositable aniónica comprende ésteres mixtos de un poliol resinoso, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.749.657 en la col. 9, líneas 1 a 75 y en la col. 10, líneas 1 a 13. También se pueden usar otros polímeros con funcionalidad ácida, tales como poliepóxido fosfatado o polímeros acrílicos fosfatados, que son conocidos por los expertos en la materia.

Como se mencionó anteriormente, a menudo es deseable que la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo (a) sea catiónica y capaz de depositarse sobre un cátodo. Ejemplos de tales resinas catiónicas formadoras de película incluyen resinas que contienen grupos de sal de amina, tales como los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos números 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338; y 3.947.339. A menudo, estas resinas que contienen grupos de sal de amina se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede bloquearse completamente, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.984.299, o el isocianato puede bloquearse parcialmente y hacerse reaccionar con la cadena principal de la resina, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.947.338. También se pueden usar como resina formadora de película composiciones de un solo componente, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.134.866 y DE-OS n.º 2.707.405. Además de los productos de reacción epoxi-amina, las resinas formadoras de película también pueden seleccionarse de resinas acrílicas catiónicas, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos números 3.455.806 y 3.928.157.

Además de las resinas que contienen grupos sal de amina, también se pueden emplear resinas que contienen grupos de sal de amonio cuaternario, tales como las formadas a partir de la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria como se describe en las patentes de Estados Unidos números 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Ejemplos de otras resinas catiónicas son resinas que contienen grupos de sal de sulfonio terciario y resinas que contienen grupos de sal de fosfonio cuaternario, tales como las descritas en las patentes de Estados Unidos números 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Además, se pueden usar resinas formadoras de película que se curan mediante transesterificación, tal como se describe en la solicitud de patente europea n.º 12463. Además, se pueden usar composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich, tal como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 4.134.932.

En ciertas realizaciones, las resinas presentes en la composición electrodepositable son resinas cargadas positivamente que contienen grupos amina primarios y/o secundarios, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos números 3.663.389; 3.947.339 y 4.116.900. En la patente de Estados Unidos n.º 3.947.339, se hace

reaccionar un derivado de policetimina de una poliamina, tal como dietilentriamina o trietilentetraamina, con un poliepóxido. Cuando el producto de reacción se neutraliza con ácido y se dispersa en agua, se generan grupos amina primarios libres. Además, se forman productos equivalentes cuando el poliepóxido se hace reaccionar con exceso de poliaminas, tales como dietilentriamina y trietilentetraamina, y el exceso de poliamina se separa al vacío de la mezcla de reacción, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos números 3.663.389 y 4.116.900.

En ciertas realizaciones, la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo está presente en la composición electrodepositable en una cantidad de 1 a 60 por ciento en peso, tal como de 5 a 25 por ciento en peso, basado en el peso total del baño de electrodeposición.

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

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

Los agentes de curado aminoplásticos se usan normalmente junto con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían de 5 por ciento a 60 por ciento en peso, tal como de 20 por ciento a 40 por ciento en peso, basándose los porcentajes en el peso total de los sólidos de resina de la composición electrodepositable.

Como se ha indicado, a menudo se usan poliisocianatos orgánicos bloqueados como agente de curado en composiciones de electrodeposición catódica. Los poliisocianatos pueden bloquearse completamente como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.984.299 en la col. 1, líneas 1 a 68, en la col. 2 y en la col. 3, líneas 1 a 15, o bloquearse parcialmente y hacerse reaccionar con la cadena principal del polímero como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 3.947.338 en la col. 2, líneas 65 a 68, en la col. 3 y en la col. 4 líneas 1 a 30. Por "bloqueado" se entiende que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto de manera que el grupo isocianato bloqueado resultante sea estable a hidrógenos activos a temperatura ambiente pero reactivo con hidrógenos activos en el polímero formador de película a temperaturas elevadas generalmente entre 90 °C y 200 °C.

Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos y ejemplos representativos incluyen 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), incluyendo mezclas de los mismos, diisocianato de p-fenileno, diisocianatos de tetrametileno y hexametileno, 4,4'-diisocianato de dicitclohexilmetano, diisocianato de isoforona, mezclas de 4,4'-diisocianato de fenilmetano y polifenilisocianato de polimetileno. Se pueden usar poliisocianatos superiores, tales como triisocianatos. Un ejemplo incluiría 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano. También se pueden usar (-)-prepolímeros de isocianato con polioles tales como neopentilglicol y trimetilolpropano y con polioles poliméricos tales como dioles y trioles de policaprolactona (relación equivalente de NCO/OH mayor de 1).

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

En ciertas realizaciones, el itrio está presente en tales composiciones en una cantidad de 10 a 10.000 ppm, tal como no más de 5.000 ppm y, en algunos casos, no más de 1.000 ppm, del itrio total (medido como itrio elemental).

Tanto los compuestos de itrio solubles como insolubles pueden servir como fuente de itrio. Ejemplos de fuentes de itrio adecuadas para su uso en composiciones de revestimiento electrodepositables sin plomo son sales de itrio orgánicas e inorgánicas solubles tales como acetato de itrio, cloruro de itrio, formiato de itrio, carbonato de itrio, sulfamato de itrio, lactato de itrio y nitrato de itrio. Cuando se va a añadir el itrio a un baño de electrorrevestimiento como una solución acuosa, el nitrato de itrio, un compuesto de itrio fácilmente disponible, es una fuente preferida de itrio. Otros compuestos de itrio adecuados para el uso en composiciones electrodepositables son compuestos de itrio orgánicos e inorgánicos tales como óxido de itrio, bromuro de itrio, hidróxido de itrio, molibdato de itrio, sulfato de itrio, silicato de itrio y oxalato de itrio. También se pueden usar complejos de organoitrío y metal de itrio. Cuando se va a incorporar el itrio en un baño de electrorrevestimiento como componente en la pasta de pigmento, el óxido

de itrio es a menudo la fuente preferida de itrio.

Las composiciones electrodepositables descritas en el presente documento están en forma de una dispersión acuosa. El término "dispersión" se considera que es un sistema resinoso transparente, translúcido u opaco de dos fases en el que la resina está en la fase dispersa y el agua está en la fase continua. El tamaño medio de partícula de la fase resinosa generalmente es inferior a 1,0 y generalmente inferior a 0,5 micras, a menudo inferior a 0,15 micras.

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

Las composiciones electrodepositables descritas en el presente documento a menudo se suministran como dos componentes: (1) una alimentación de resina transparente, que incluye generalmente la resina electrodeponible iónica que contiene hidrógeno activo, es decir, el polímero formador de película principal, el agente de curado y cualesquiera componentes adicionales no pigmentados dispersables en agua; y (2) una pasta de pigmento, que generalmente incluye uno o más colorantes (descritos a continuación), una resina molida dispersable en agua que puede ser igual o diferente del polímero formador de película principal y, opcionalmente, aditivos tales como humectantes o coadyuvantes de dispersión. Los componentes del baño de electrodeposición (1) y (2) se dispersan en un medio acuoso que comprende agua y, habitualmente, disolventes coalescentes.

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

Además, se puede incluir un colorante y, si se desea, diversos aditivos tales como tensioactivos, agentes humectantes o catalizadores en la composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película. Tal y 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 a la composición en cualquier forma adecuada, tal como partículas separadas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

Ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, tintes y tinturas, tales como los usados en la industria de la pintura y/o enumerados en la *Dry Color Manufacturers Association* (Asociación de Fabricantes de Colores Secos de los Estados Unidos. DCMA, por sus siglas en inglés), así como las composiciones de efecto especial. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es 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 mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la materia.

Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero no se limitan a, pigmento bruto de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (lacas colorantes), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, pigmentos de antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "relleno de color" se pueden usar indistintamente.

Los ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, aquellos que están basados en disolventes y/o de base acuosa, tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Los ejemplos de tinturas incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersados en vehículos de base acuosa o miscibles con agua tales como AQUA-CHEM 896, comercializado por Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercializados por la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como se indicó anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersos y/o partículas colorantes que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseado. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula menor que 150 nm, tal como menor que 70 nm o menor que 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse por trituración de pigmentos orgánicos o inorgánicos de serie con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula menor que 0,5 mm. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas y

métodos para su fabricación se identifican en la patente de Estados Unidos n.º 6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas de resina. Tal y como se usa en el presente documento, una “dispersión de nanopartículas revestidas de resina” se refiere a una fase continua en la que se dispersan “micropartículas de compuesto” discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas revestidas de resina y métodos para su fabricación se identifican en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2005-0287348 A1, presentada el 24 de junio de 2004, la solicitud de patente provisional de Estados Unidos n.º 60/482.167 presentada el 24 de junio de 2003 y la solicitud de patente de Estados Unidos con número de serie 11/337.062, presentada el 20 de enero de 2006.

Ejemplos de composiciones de efecto especial que se pueden usar incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia 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, como la opacidad o la textura. En ciertas realizaciones, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de manera que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se observa a diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en la patente de Estados Unidos n.º 6.894.086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestido, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que se produzca una interferencia por la diferencia del índice de refracción dentro del material y no debido a la diferencia del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones, puede usarse una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altera de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles pueden activarse por exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En ciertas realizaciones, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir 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. Ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocromáticos.

En ciertas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática se puede asociar a y/o estar al menos parcialmente unida a, por ejemplo, mediante enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En contraste con algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada a y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, tiene una migración mínima fuera del revestimiento. Ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y métodos para su fabricación se identifican en la solicitud de patente de Estados Unidos con número de serie 10/892.919 presentada el 16 de julio de 2004.

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

Después de la deposición, el revestimiento a menudo se calienta para curar la composición depositada. La operación de calentamiento o curado se lleva a cabo a menudo a una temperatura en el intervalo de 120 a 250 °C, tal como de 120 a 190 °C, durante un período de tiempo que varía de 10 a 60 minutos. En ciertas realizaciones, el grosor de la película resultante es de 10 a 50 micras.

La composición, en ciertas realizaciones, está sustancialmente libre de fosfato de metal pesado, tal como fosfato de zinc y fosfato que contiene níquel, y cromato.

Como se ha indicado a lo largo de la anterior memoria descriptiva, los métodos y sustratos revestidos de la presente invención no incluyen, en ciertas realizaciones, la deposición de un fosfato cristalino, tal como fosfato de zinc, o un cromato. Como resultado, se pueden evitar las desventajas medioambientales asociadas a tales materiales. Sin embargo, se ha demostrado que los métodos de la presente invención proporcionan sustratos revestidos que son, en al menos algunos casos, resistentes a la corrosión a un nivel comparable, en algunos casos incluso superior, a los métodos en los que se usan dichos materiales. Este es un descubrimiento sorprendente e inesperado de la presente invención y satisface una necesidad ampliamente sentida en la técnica.

A modo ilustrativo de la invención, se encuentran los siguientes ejemplos, que no se deben considerar como

limitativos de la invención en sus detalles. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de toda la memoria descriptiva, son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1

Doce paneles de acero laminado en frío (CRS) (paneles 1-12) se limpiaron por inmersión con una solución de Chemkleen 166 M/ Chemkleen 171/11, un limpiador alcalino líquido de dos componentes disponible por PPG Industries, durante tres minutos a 60 °C. Después de la limpieza alcalina, los paneles se enjuagaron a fondo con agua desionizada y luego con agua desionizada que contenía 0,25 g/l de aditivo de enjuague Zirco Rinse Additive (comercializado por PPG Industries, Quattordio, Italia).

Seis de estos paneles (paneles 1-6) se sumergieron en una solución de pretratamiento de zirconio durante dos minutos a temperatura ambiente, designada en las Tablas 2-3 como "Pretratamiento A". El Pretratamiento A se preparó diluyendo 4,5 litros de Zircobond ZC (un agente que contiene cobre con ácido hexafluorozircónico comercializado por PPG Industries, Quattordio, Italia) con aproximadamente 400 litros de agua desionizada a una concentración de zirconio de 175 ppm (como zirconio) y ajustando el pH a 4,5 con Chemfill Buffer/M (un agente tamponador alcalino suave comercializado por PPG Industries, Quattordio, Italia).

Después del pretratamiento en una solución de Pretratamiento A, los paneles 1-6 se enjuagaron con agua desionizada que contenía 0,25 g/l de aditivo de enjuague Zirco Rinse Additive, luego se enjuagaron a fondo con agua desionizada, y luego se secaron durante 10 minutos en un horno a 70 °C. Los paneles 1-6 tenían una apariencia de bronce claro y el grosor del revestimiento se midió usando un instrumento de fluorescencia de rayos X portátil (XRF) a aproximadamente 39 nm.

La solución de pretratamiento a la que se hace referencia en la Tabla 2 como "Pretratamiento B" se preparó añadiendo 40 g de dihidrato de molibdato sódico (disponible por Sigma Aldrich, código 71756) a la solución de Pretratamiento A con el fin de obtener una concentración de 40 ppm de molibdeno. Los paneles 7-12 se sumergieron luego en la solución de Pretratamiento B durante dos minutos a temperatura ambiente. Después del pretratamiento en la solución de Pretratamiento B, los paneles 7-12 se enjuagaron con agua desionizada que contenía 0,25 g/l de aditivo de enjuague Zirco Rinse Additive, luego se enjuagaron a fondo con agua desionizada y luego se secaron durante 10 minutos en un horno a 70 °C. Los paneles 7-12 tenían una apariencia de bronce con irisaciones azules y el grosor del revestimiento medido por XRF era de aproximadamente 35 nm.

Cada uno de los paneles, es decir, los paneles 1-6 pretratados con el Pretratamiento A y los paneles 7-12 pretratados con el Pretratamiento B, se revistieron luego con G6MC3, un electrorrevestimiento catódico que contiene itrio comercializado por PPG Industries que contiene 422 g de resina (W7827 comercializado por PPG Industries, Inc.), 98 g de pasta (P9757, comercializado por PPG Industries, Inc.), y 480 g de agua. El baño de revestimiento G6MC3 se preparó y se revistió de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Los paneles se curaron de acuerdo con las especificaciones del fabricante.

Después del curado, tres de los paneles revestidos pretratados con el Pretratamiento A y tres de los paneles revestidos pretratados con el Pretratamiento B se sometieron a una prueba de corrosión cíclica VW PV1210. Después del rayado y de un primer raspado con piedra, los tres paneles revestidos pretratados con Pretratamiento A y los tres paneles pretratados con Pretratamiento B se expusieron a humedad de condensación (4 horas NSS a 35 °C, luego 4 horas a 23 °C y 50 % humedad seguido de 16 horas a 40 °C y 100 % de humedad) durante 30 días, y luego se realizó una segunda prueba PV1210 en los paneles expuestos. Los resultados del raspado con piedra se clasificaron en una escala de 0 a 5, donde 5 indica una pérdida completa de la pintura y 0 indica una adhesión perfecta de la pintura. Después de la exposición a la humedad, se midieron los resultados del avance de la corrosión a lo largo del rayado y del raspado con piedra.

Los tres paneles revestidos restantes pretratados con el Pretratamiento A y los tres paneles revestidos restantes pretratados con el Pretratamiento B se sometieron a una prueba de corrosión cíclica GM, GMW14872 en la que los paneles se rayaron cortando a través del sistema de revestimiento hasta llegar al metal. Los paneles se expusieron a humedad de condensación (8 horas a 25 °C y 45 % de humedad, luego 8 horas a 49 °C y 100 % de humedad seguido de 8 horas a 60 °C y 30 % de humedad) durante 40 días. Al final de la prueba, los paneles se clasificaron midiendo la pérdida de pintura del rayado (desplazamiento) y el avance máximo (ambos lados) calculado en milímetros para cada panel. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación.

La película de pretratamiento se probó usando Espectrometría de Masa de Iones Secundarios de Tiempo de Vuelo (ToF-SIMS), que indicó que la película era cristalina y que el zirconio, el oxígeno, el fluoruro y el molibdeno estaban presentes en la película. El molibdeno estaba presente en todo el revestimiento como óxidos de molibdeno mezclados. La espectroscopía de rayos X de fotoelectrones (XPS) y la espectroscopía de fluorescencia de rayos X (XRF) confirmaron la presencia de molibdeno en la película de óxido de zirconio en un 1-10 % del peso de la película de óxido de zirconio.

Tabla 2

Pretratamiento	Electrorrevestimiento	Prueba GMW 14872 de 40 ciclos	Prueba VW PV1210 de 30 ciclos	
		Corrosión a lo largo del rayado (mm)	Corrosión a lo largo del rayado (mm)	Clasificación del avance del raspado con piedra
A	G6MC3	9,5	1,2	4,0
B	G6MC3	5,0	0,5	2,5

Ejemplo 2

5 Los paneles de acero laminados en frío se pretrataron como en el Ejemplo 1, pretratando la mitad de los paneles con Pretratamiento A y pretratando la otra mitad con "Pretratamiento C", en donde el Pretratamiento C se preparó añadiendo nitrato de litio y molibdato de sodio al Pretratamiento A para obtener una concentración de 40 ppm de molibdeno y 100 ppm de litio. Cada panel se secó mediante su colocación en un horno a 70 °C durante aproximadamente diez minutos. El grosor del revestimiento medido por XRF fue de aproximadamente 40 nm.

10 Los paneles se electrorrevistieron posteriormente con un electrorrevestimiento que contiene itrio ED6070/2, un electrorrevestimiento catódico que contiene itrio comercializado por PPG Industries que contiene 472 g de resina (W7910, comercializado por PPG Industries, Inc.), 80 g de pasta (P9711, comercializado por PPG Industries, Inc.), y 448 g de agua. Los paneles fueron sometidos a la prueba de corrosión cíclica VW PV1210. Los resultados se muestran en la Tabla 3 a continuación.

15 La película en los paneles pretratados con el Pretratamiento C se probó utilizando ToF-SIMS, XPS y XRF. ToF-SIMS indicó la presencia de litio y molibdeno en todo el revestimiento y que el molibdeno estaba presente en forma de óxido mezclado. XPS y XRF confirmaron la presencia de molibdeno al 1-10 % del peso de la película de óxido de zirconio. El zirconio, oxígeno, flúor, litio y molibdeno estaban presentes en la película.

Tabla 3

Pretratamiento	Electrorrevestimiento	Prueba VW PV1210 de 30 ciclos	
		Corrosión a lo largo del rayado (mm)	Clasificación del avance del raspado con piedra
A	ED6070/2	0,75	2,5
C	ED6070/2	0,5	2

Ejemplo 3

25 Los paneles de acero laminados en frío se pretrataron como en el Ejemplo 1, pretratando seis paneles con Pretratamiento A y pretratando seis paneles con "Pretratamiento D", en donde el Pretratamiento D se preparó añadiendo molibdato de sodio al Pretratamiento A para obtener una concentración de 40 ppm de molibdeno. Cada panel se secó mediante su colocación en un horno a 70 °C durante aproximadamente diez minutos. El grosor del revestimiento medido por XRF fue de aproximadamente 40 nm.

30 Los paneles se electrorrevistieron a continuación con electrorrevestimiento ED7000P, un electrorrevestimiento catódico comercializado por PPG Industries, con o sin la adición de 2,4 g de sulfamato de itrio (10 % p/p). El EDP7000P es un electrorrevestimiento catódico disponible por PPG Industries que contiene 509 g de resina (E6433, comercializado por PPG Industries, Inc.), 86 g de pasta (E6434P, comercializado por PPG Industries, Inc.), y 404 g de agua. Los paneles fueron sometidos a una PRUEBA GMW14872 (equivalente a 10 años). Los resultados se muestran en la Tabla 4.

40 Los resultados de la Tabla 4 sugieren que la adición de itrio al electrorrevestimiento tiene un efecto negativo sobre la corrosión de la solución de Pretratamiento A. Sin embargo, el rendimiento contra la corrosión mejora en los paneles que tienen un electrorrevestimiento que contiene itrio y son pretratados con el Pretratamiento D, que contiene molibdeno.

Tabla 4

Pretratamiento	Electrorrevestimiento	GMW14872 equivalente a 10 años
		Corrosión a lo largo del rayado (máximo izquierdo + máximo derecho) mm
A	ED7000P	5,8
A	ED7000P + 200 ppm Y	8,6
D	ED7000P	7,9
D	ED7000P + 200 ppm Y	5,9

REIVINDICACIONES

1. Un método de revestimiento de un sustrato metálico, que comprende:

5 pretratar el sustrato metálico con una composición de pretratamiento, que comprende un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB, fluoruro libre y molibdeno;
 en donde el molibdeno comprende de 2 a 500 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de la
 composición de pretratamiento; y
 10 depositar electroforéticamente una composición de revestimiento sobre el sustrato metálico, comprendiendo la
 composición de revestimiento itrio.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

15 a) la composición de pretratamiento comprende un metal del Grupo IVB; o
 b) el metal del Grupo IVB se proporciona en forma de ácido hexafluorozircónico, de ácido hexafluorotitanico o de
 sales de los mismos; o
 c) el metal del Grupo IVB es zirconio; o
 d) el metal del Grupo IVB se proporciona en forma de óxidos o hidróxidos de zirconio; o
 e) el metal del Grupo IVB se proporciona en forma de nitrato de zirconilo, sulfato de zirconilo o carbonato básico
 20 de zirconio; o
 f) el metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB se proporciona en forma de un ácido o de una sal; o
 g) el metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB comprende de 50 a 500 partes por millón de metal, basado en el
 peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento; o
 h) el metal del Grupo IVB comprende de 75 a 250 partes por millón de metal, basado en el peso total de los
 25 ingredientes de la composición de pretratamiento; o
 i) la relación molar del metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB al molibdeno es de entre 100: 1 y 1:10 o
 j) una relación K es igual a A/B, en donde A es el peso molar de un compuesto (A), que contiene el metal del
 Grupo IIIB y/o del Grupo IVB, en donde B es el peso molar calculado como HF de un compuesto que contiene
 flúor como una fuente de suministro del fluoruro, en donde $K > 0,10$ o $0,11 < K < 0,25$.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el fluoruro libre comprende de 5 a 250 ppm o de 25 a 100
 ppm de la composición de pretratamiento.

35 4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que

a) el molibdeno se proporciona en forma de una sal, en donde la sal preferiblemente comprende molibdato de
 sodio, molibdato de calcio, molibdato de potasio, molibdato de amonio, cloruro de molibdeno, acetato de
 molibdeno, sulfamato de molibdeno, formiato de molibdeno o lactato de molibdeno; o
 40 b) el molibdeno comprende de 5 a 150 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de la
 composición de pretratamiento.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento

45 a) está sustancialmente libre de iones fosfato; o
 b) está sustancialmente libre de cromato; o
 c) es acuosa.

6. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento se usa en una aplicación por
 50 inmersión o en una aplicación por pulverización.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento comprende
 adicionalmente un metal electropositivo, en donde preferiblemente

55 a) el metal electropositivo se selecciona del grupo que consiste en cobre, níquel, plata, oro y combinaciones de
 los mismos; o
 b) el metal electropositivo comprende cobre, en donde el cobre preferiblemente se proporciona en forma de
 nitrato de cobre, sulfato de cobre, cloruro de cobre, carbonato de cobre o fluoruro de cobre; o
 c) el metal electropositivo comprende de 0 a 100 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de
 la composición de pretratamiento; o
 60 d) el metal electropositivo comprende de 2 a 35 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de
 la composición de pretratamiento.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento comprende
 65 adicionalmente litio.

9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que

- a) el litio se proporciona en forma de una sal, en donde la sal es preferiblemente nitrato de litio, sulfato de litio, fluoruro de litio, cloruro de litio, hidróxido de litio, carbonato de litio o yoduro de litio; o
- b) el litio comprende de 5 a 500 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento; o
- c) el litio comprende de 25 a 125 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento.

10. Una composición de pretratamiento para tratar un sustrato metálico que comprende:

- un metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB;
fluoruro libre;
molibdeno; y
- un metal electropositivo que comprende cobre;
en la que el molibdeno comprende de 2 a 500 partes por millón, basado en el peso total de los ingredientes de la composición de pretratamiento.

11. La composición de pretratamiento de la reivindicación 10, que comprende litio, proporcionándose el litio preferiblemente en forma de una sal, en donde la sal preferiblemente comprende nitrato de litio, sulfato de litio, fluoruro de litio, cloruro de litio, hidróxido de litio, carbonato de litio o yoduro de litio.

12. La composición de pretratamiento de la reivindicación 10, en la que

- a) el metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB comprende zirconio; o
- b) el molibdeno se proporciona en forma de una sal, en donde la sal preferiblemente comprende molibdato de sodio, molibdato de calcio, molibdato de potasio, molibdato de amonio, cloruro de molibdeno, acetato de molibdeno, sulfamato de molibdeno, formiato de molibdeno o lactato de molibdeno.

13. Un sustrato metálico pretratado, que comprende una capa superficial, que comprende el residuo de la composición de pretratamiento de la reivindicación 10 en al menos una parte del sustrato, en donde la cobertura de la película del residuo de la composición de pretratamiento es de 1 mg/m² a 1000 mg/m².

14. Un sustrato metálico revestido electroforéticamente, que comprende:

- una capa superficial tratada, que comprende el residuo de la composición de pretratamiento de la reivindicación 10 en una superficie del sustrato metálico; y
- una composición de revestimiento depositada electroforéticamente sobre al menos una parte de la capa superficial tratada, en donde la composición de revestimiento comprende itrio.

15. El uso de una composición de revestimiento para depositar electroforéticamente una composición de revestimiento sobre el sustrato metálico, en donde la composición de revestimiento comprende itrio, y en donde el sustrato metálico comprende una capa superficial tratada que comprende el residuo de la composición de pretratamiento de la reivindicación 10.