

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 767 280**

51 Int. Cl.:

C23C 22/50 (2006.01)

C23C 22/53 (2006.01)

C23C 22/56 (2006.01)

C23C 22/74 (2006.01)

C23C 22/83 (2006.01)

B05D 7/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2012 PCT/US2012/039820**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.02.2013 WO13019303**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2012 E 12728140 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2739768**

54 Título: **Composiciones de pretratamiento de zirconio que contienen un metal de tierras raras, métodos asociados para el tratamiento de sustratos metálicos y sustratos metálicos recubiertos relacionados**

30 Prioridad:

03.08.2011 US 201113197075

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

17.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SILVERNAIL, NATHAN J.;
MCMILLEN, MARK W. y
CHENG, SHAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 767 280 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 un metal de tierras raras, métodos asociados para el tratamiento de sustratos metálicos y sustratos metálicos recubiertos relacionados

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de pretratamiento, a métodos para el tratamiento de un sustrato metálico incluyendo sustratos que contienen aluminio y sustratos ferrosos, tales como acero laminado en frío y acero electrogalvanizado. La presente invención también se refiere a sustratos metálicos revestidos.

10

Antecedentes de la invención

El uso de revestimientos protectores sobre sustratos metálicos es frecuente para obtener una resistencia a la corrosión y adhesión a la pintura mejoradas. Las técnicas convencionales para revestir tales sustratos incluyen técnicas que implican el pretratamiento del sustrato metálico con un revestimiento de conversión de fosfato y enjuagues que contienen cromo. Sin embargo, el uso de tales composiciones que contienen fosfato y/o cromato, está asociado con problemas ambientales y de salud.

15

Como resultado, se han desarrollado composiciones de pretratamiento sin cromato y/o sin fosfato. Tales composiciones se basan en general en mezclas químicas que de alguna manera reaccionan con la superficie de sustrato y se unen a él para formar una capa protectora.

20

El documento WO 2009/020794 A2 enseña composiciones para el tratamiento de un sustrato metálico que comprende (a) un metal del grupo IIIB y/o IVB; (b) un metal electropositivo, (c) flúor libre, (d) una sal de fluoruro metálica formada a partir de un metal que forma una sal de fluoruro que tiene una pKsp de al menos 11, y (e) agua, en la que el metal que forma la sal de fluoruro metálica que tiene una pKsp de al menos 11 se suministra en una cantidad suficiente para mantener el nivel de flúor libre en la composición a no menos de 0,1 ppm y no más de 300 ppm.

25

30

El documento EP 1 997 935 A1 se refiere a una composición para el tratamiento de una superficie metálica que comprende al menos una seleccionada de un compuesto de zirconio y un compuesto de titanio que no contiene flúor, y un ácido o sal ácida que tiene un pH de 1,5 a 6,5.

35

Por ejemplo, las composiciones de pretratamiento basadas en un compuesto metálico del grupo IIIB o IVB son cada vez más frecuentes. Tales composiciones con frecuencia contienen una fuente de flúor libre, es decir, flúor que se aísla en la composición de pretratamiento en contraposición al flúor que se une a otro elemento, tal como el metal del grupo IIIB o IVB. El flúor libre puede atacar químicamente la superficie del sustrato metálico, promoviendo de esta manera la deposición de un revestimiento metálico del grupo IIIB o 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.

40

Como resultado, sería deseable proporcionar métodos para el tratamiento de un sustrato metálico que superen al menos algunas de las desventajas de la técnica anterior antes descritas, incluyendo las desventajas ambientales asociadas con el uso de cromatos y/o fosfatos. Además, sería deseable proporcionar métodos para el tratamiento de sustratos metálicos que, en al menos algunos casos, impartan propiedades de resistencia a la corrosión que sean equivalentes o aún superiores a las propiedades de resistencia a la corrosión impartidas mediante el uso de los revestimientos de conversión de fosfato. También sería deseable proporcionar sustratos metálicos revestidos relacionados.

45

50

Sumario de la invención

En ciertos aspectos, la presente invención se refiere a composiciones de pretratamiento para el tratamiento de un sustrato metálico que comprende uno de los materiales seleccionados de acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con metal de zinc, compuestos de zinc o aleaciones de zinc, acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado, acero chapado con aleación de zinc, aleaciones de aluminio, acero chapado en aluminio, acero chapado en aleación de aluminio, magnesio y aleaciones de magnesio. Estas composiciones de pretratamiento comprenden (a) un metal de tierras raras y (b) un compuesto de zirconio, (c) un metal en una cantidad de no más de 500 ppm de metal total (medido como metal elemental), en el que el metal (c) es se oxida con menos facilidad que el metal del sustrato y en el que la composición de pretratamiento no contiene fluoruro libre.

55

60

En otros aspectos más, la presente invención se refiere a métodos para el tratamiento de un sustrato metálico que comprende poner en contacto el sustrato con la composición de pretratamiento como se ha descrito anteriormente.

65

Descripción detallada de la invención

Para propósitos de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones y secuencias de etapas alternativas, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario.

5 A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que describen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se dan tan precisos como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la variación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

10 También, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria se pretende que incluya todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" se pretende que incluya todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tenga un valor mínimo igual o mayor de 1 y un valor máximo igual o menor de 10.

15 En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular a menos que se establezca de manera específica de otro modo. Además, en esta solicitud el uso de "o" se refiere a "y/o" a menos que se establezca específicamente de otro modo, aunque "y/o" puede utilizarse explícitamente en ciertos casos.

20 Como se mencionó previamente, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a métodos de tratamiento de un sustrato metálico. Los sustratos metálicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen los que con frecuencia se utilizan en la instalación de carrocerías de vehículos, partes automotrices, y otros artículos, tales como partes metálicas pequeñas, incluyendo sujetadores, es decir, tuercas, pernos, tornillos, pasadores, clavos, abrazaderas y botones. Los sustratos metálicos incluyen 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 recocido, y acero chapado con aleación de zinc.
25 También, pueden utilizarse aleaciones de aluminio, acero chapado en aluminio, y sustratos de acero chapado con aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen magnesio y aleaciones de magnesio. Además, en ciertas realizaciones, el sustrato puede ser un sustrato metálico sin revestir, tal como un borde de corte de un sustrato que se trata y/o reviste de otro modo sobre el resto de su superficie. El sustrato metálico tratado de acuerdo con los métodos de la presente invención puede estar en la forma de, por ejemplo, una hoja metálica o una parte fabricada.

30 El sustrato a tratar de acuerdo con los métodos de la presente invención puede primero limpiarse para eliminar la grasa, suciedad u otra materia extraña. Esto se hace con frecuencia utilizando productos de limpieza alcalinos suaves o fuertes, tales como los que se encuentran comercialmente disponibles y se utilizan convencionalmente en procesos de pretratamiento metálico. Ejemplos de productos de limpieza alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen Chemkleen 163, Chemkleen 177, Chemkleen 2010LP y Chemkleen 490MX, cada uno de los cuales se encuentra comercialmente disponible de PPG Industries, Inc. El uso de tales productos de limpieza con frecuencia va seguido y/o procedido de un enjuague con agua.

35 Como se indicó previamente, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones de pretratamiento y métodos asociados para el tratamiento de un sustrato metálico que comprende poner en contacto el sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende (a) un metal de tierras raras; y (b) un compuesto de zirconilo. En ciertas realizaciones, estas composiciones de pretratamiento se aplican al sustrato metálico sin la aplicación previa de un metal electropositivo (es decir, en un proceso de pretratamiento de una sola etapa). Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que al contacto con un sustrato reacciona y altera químicamente la superficie del sustrato y se une a este para formar una capa protectora.

40 Con frecuencia, la composición de pretratamiento comprende un vehículo, con frecuencia un medio acuoso, de manera que la composición se encuentra en la forma de una solución o dispersión del compuesto metálico de tierras raras y/u otros componentes de la composición de pretratamiento en el vehículo. En estas realizaciones, la solución o dispersión puede entrar en contacto con el sustrato mediante cualquiera de varias técnicas conocidas, tales como remojo o inmersión, pulverización, pulverización intermitente, remojo seguido por pulverización, pulverización seguido por remojo, aplicación con brocha, o revestimiento con rodillo. En ciertas realizaciones, la solución o dispersión cuando se aplica al sustrato metálico se encuentra a una temperatura que varía de 15 a 65 °C (de 60 a 150 °F). El tiempo de contacto frecuentemente es de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

45 Como se define por la IUPAC y se utiliza en la presente memoria, la expresión "metal de tierras raras" se refiere a diecisiete elementos químicos de la tabla periódica que incluyen los quince lantanoides (los quince elementos con números atómicos 57 a 71, desde el lantano hasta el lutecio) más escandio e itrio. Cuando sea aplicable, puede utilizarse el propio metal. En ciertas realizaciones, un compuesto metálico de tierras raras se utiliza como la fuente del metal de tierras raras. Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "compuesto metálico de tierras raras" se refiere a compuestos que incluyen al menos un elemento que es un elemento de tierras raras como se define arriba.

5 En ciertas realizaciones, el compuesto metálico de tierras raras utilizado en la composición de pretratamiento es un compuesto de itrio, cerio, praseodimio o una mezcla de los mismos. Ejemplos de compuestos que pueden utilizarse incluyen cloruro de praseodimio, nitrato de praseodimio, sulfato de praseodimio, cloruro de cerio, nitrato de cerio, sulfato de cerio, nitrato ceroso, cloruro de itrio, nitrato de itrio, sulfato de itrio.

10 En ciertas realizaciones, el compuesto metálico de tierras raras se incluye en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 10 ppm del metal, tal como al menos 100 ppm del metal o en algunos casos, al menos 150 ppm del metal (medido como metal elemental). En ciertas realizaciones, se incluyen el compuesto de metal de tierras raras en la composición de pretratamiento en una cantidad de no más de 5000 ppm de metal, tal como no más de 300 ppm de metal o, en algunos casos, no más de 250 ppm de metal (medido como metal elemental). La cantidad de metal de tierras raras en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquiera de los valores citados inclusive los valores citados.

15 Como se ha señalado antes, la composición de pretratamiento también comprende un compuesto de zirconilo. Un compuesto de zirconilo o compuesto de oxi zirconio, como se define en la presente memoria, se refiere a un compuesto químico que tiene un grupo zirconilo (ZrO).

20 En ciertas realizaciones, el compuesto de zirconilo en la composición de pretratamiento comprende nitrato de zirconilo ($ZrO(NO_3)_2$), acetato de zirconilo ($ZrO(C_2H_3O_2)_2$), carbonato de zirconilo ($ZrOCO_3$), carbonato básico de zirconio protonado ($Zr_2(OH)_2CO_3$), sulfato de zirconilo ($ZrOSO_4$), cloruro de zirconilo ($ZrO(Cl)_2$), yoduro de zirconilo ($ZrO(I)_2$), bromuro de zirconilo ($ZrO(Br)_2$), o una mezcla de los mismos.

25 En ciertas realizaciones, la proporción entre zirconio (del compuesto o compuestos de zirconilo) y un metal de tierras raras (del compuesto o compuestos del metal de tierras raras) en la composición es de entre 200/1 y 1/1, tal como entre 100/1 y 2/1, o en ciertas realizaciones, la proporción es entre 30/1 y 10/1 tal como 20/1.

30 En ciertas realizaciones, la cantidad de zirconio del compuesto de zirconilo se incluye en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 10 ppm de zirconio, tal como al menos 100 ppm de zirconio o en algunos casos, al menos 150 ppm de zirconio (medido como zirconio elemental). En ciertas realizaciones, la cantidad de zirconio del compuesto de zirconilo se incluye en la composición de pretratamiento en una cantidad de no más de 5000 ppm de zirconio, tal como no más de 300 ppm de zirconio o en algunos casos, no más de 250 ppm de zirconio (medido como zirconio elemental). La cantidad de zirconio del compuesto de zirconilo en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores citados inclusive los valores citados.

35 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también incluye un metal del grupo IVB y/o del grupo VB. Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "metal del grupo IVB y/o del grupo VB" se refiere a un elemento que se encuentra en el grupo IVB o el grupo VB de la Tabla Periódica de Elementos CAS como se muestra por ejemplo en el Manual de Química y Física, 68ª edición (1987), o una mezcla de dos o más de tales elementos. Cuando sea aplicable, puede utilizarse el propio metal. En ciertas realizaciones se utiliza un compuesto metálico del grupo IVB y/o el grupo VB. Como se utiliza en la presente memoria, cuando se afirma que la composición incluye un "compuesto metálico del grupo IVB y/o del grupo VB" se refiere a que la composición incluye al menos un elemento que se encuentra en el grupo IVB o el grupo VB de la Tabla Periódica de Elementos CAS o una mezcla de dos o más de tales metales.

45 En ciertas realizaciones, el compuesto metálico del grupo IVB y/o del grupo VB que se utiliza en la composición de pretratamiento es un compuesto de zirconio, titanio, hafnio, o una mezcla de los mismos. Los compuestos adecuados de zirconio incluyen, pero no se limitan a, carbonato de amonio zirconio, carboxilatos de zirconio e hidroxilatos de zirconio, acetato de zirconio, oxalato de zirconio, glicolato de amonio zirconio, lactato de amonio zirconio, citrato de amonio zirconio y mezclas de los mismos. Un compuesto adecuado de hafnio incluye, pero no se limita a, nitrato de hafnio.

50 En ciertas realizaciones, la cantidad de metal del compuesto metálico del grupo IVB y/o el grupo VB, en combinación con el compuesto de zirconilo, se incluye en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 10 ppm de metal, tal como al menos 100 ppm de metal o en algunos casos, al menos 150 ppm de metal (medido como metal elemental). En ciertas realizaciones, la cantidad de metal del compuesto metálico del grupo IVB y/o el grupo VB, en combinación con el compuesto de zirconilo, se incluye en la composición de pretratamiento en una cantidad de no más de 5000 ppm de metal, tal como no más de 300 ppm de metal o en algunos casos, no más de 250 ppm de metal (medido como metal elemental). La cantidad de metal del compuesto metálico del grupo IVB y/o el grupo VB en combinación con el compuesto de zirconilo, en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores citados inclusive los valores citados.

55 La composición de pretratamiento también comprende un metal electropositivo. Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "metal electropositivo" se refiere a metales que son más electropositivos que el sustrato metálico a tratar con la composición de pretratamiento. Esto significa que, para los fines de la presente invención, la expresión "metal electropositivo" abarca los metales que son menos fáciles de oxidarse que el metal del sustrato

metálico. Como se apreciará por los expertos en la materia, la tendencia de un metal a oxidarse se llama potencial de oxidación, se expresa en voltios y se mide con relación a un electrodo de hidrógeno estándar, al cual se asigna de manera arbitraria un potencial de oxidación de cero. En la siguiente tabla se muestra el potencial de oxidación de varios elementos. En la siguiente tabla, un elemento es menos fácil de oxidarse que otro elemento si éste tiene un valor de voltaje E^* , que es mayor que el del elemento con el cual se compara.

5

Elemento	Reacción de media celda	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	$Mp^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-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	$Au^{3+} + 3e \rightarrow Au$	1,50

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

10

15

En ciertas realizaciones, la fuente del metal electropositivo en la composición de pretratamiento es una sal metálica soluble en agua. En ciertas realizaciones de la presente invención, la sal metálica soluble en agua es un compuesto de cobre soluble en agua. Ejemplos específicos de compuestos de cobre solubles en agua, que son adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, cianuro de cobre, cianuro de potasio de cobre, 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, formato 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, clorofilin de cobre sódico, fluorosilicato de cobre, fluoroborato de cobre y yodato de cobre, así como sales de cobre de ácidos carboxílicos en las series homólogas del ácido fórmico al ácido decanoico, sales de cobre de ácidos polibásicos, en las series de ácido oxálico a ácido subérico, y sales de cobre de ácidos hidroxicarboxílicos, incluyendo ácidos glicólico, láctico, tartárico, málico y cítrico.

20

25

30

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

35

En ciertas realizaciones, el compuesto de cobre se añade como una sal de complejo de cobre tal como $K_3Cu(CN)_4$ o Cu-EDTA, que puede estar presente de forma estable en la composición por sí misma, pero también es posible que forme un complejo de cobre que pueda estar establemente presente en la composición al combinar un agente formador de complejos 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 Cu-EDTA formado por una combinación de $CuSO_4$ y EDTA.2Na.

40

Con respecto al agente formador de complejos, puede utilizarse un compuesto que puede formar un complejo con iones de cobre; ejemplos del mismo 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 del ácido etilendiaminotetraacético, tales como dihidrógeno etilendiaminotetraacetato

disódico dihidratado, ácidos aminocarboxílicos, tales como ácido nitrilotriacético y ácido iminodiacético, ácidos oxicarboxílicos, tales como ácido cítrico y ácido tartárico, ácido succínico, ácido oxálico, ácido etilendiaminotetrametilfosfónico y glicina.

5 En ciertas realizaciones, el metal electropositivo tal como cobre, se incluye en las composiciones de pretratamiento en una cantidad de al menos 1 ppm, tal como al menos 5 ppm o en algunos casos, al menos 10 ppm de metal total (medido como metal elemental). El metal electropositivo se incluye en tales composiciones de pretratamiento en una cantidad de no más de 500 ppm, tal como no más de 100 ppm, o en algunos casos no más de 50 ppm de metal total (medido como metal elemental). La cantidad del metal electropositivo en la composición de pretratamiento puede
10 variar entre cualquier combinación de los valores citados inclusive los valores citados.

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

20 Otros materiales opcionales incluyen tensioactivo que funcionan como antiespumantes o agentes humectantes de sustrato.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende también un acelerador de la reacción, tal como iones de nitrito, compuestos que contienen el grupo 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 sales de los mismos. Ejemplos específicos de materiales adecuados y sus cantidades se describen en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2004/0163736 A1 en los párrafos [0032] a [0041].

30 En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende también una carga, tal como una carga silíceas. Ejemplos no limitantes de cargas adecuadas incluyen sílice, mica, montmorillonita, caolinita, asbestos, talco, tierra de diatomeas, vermiculita, zeolitas naturales y sintéticas, cemento, silicato de calcio, silicato de aluminio, silicato de aluminio sódico, polisilicato de aluminio, geles de sílice de alúmina, y partículas de vidrio. Además de las cargas silíceas, también pueden emplearse otras cargas de partículas finamente divididas sustancialmente insolubles en agua. Ejemplos de tales cargas opcionales incluyen negro de humo, carbón vegetal, grafito, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de zinc, óxido de antimonio, zirconia, magnesia, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de zinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio y carbonato de magnesio.

40 Como se indica, en ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento se encuentra sustancialmente o en algunos casos completamente exenta de cromato y/o fosfato de metal pesado. Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "sustancialmente exenta" cuando se utiliza en referencia a la ausencia del cromato y/o fosfato de metal pesado, tal como fosfato de zinc, en la composición de pretratamiento significa que estas sustancias no se encuentran presentes en la composición hasta el grado que sean una carga para el medio ambiente. Es decir, no se utilizan sustancialmente y se elimina la formación de lodos, tal como fosfato de zinc, formado en el caso de utilizar un agente de tratamiento a base de fosfato de zinc. Para los fines de la presente invención, una composición de pretratamiento que tiene menos de 1 por ciento en peso de cromato y/o un fosfato de metal pesado, en el que el porcentaje en peso se basa en el peso total de la composición de pretratamiento, se considera "sustancialmente exenta" de cromato y/o fosfato de metal pesado.

50 En ciertas realizaciones, la cobertura de la película del residuo de la composición de revestimiento de pretratamiento varía en general de 1 a 1000 miligramos por metro cuadrado (mg/m²), tal como de 10 a 400 mg/m². Puede variar el grosor de la composición de pretratamiento, pero en general es muy delgada, teniendo con frecuencia un grosor de menos de 1 micrómetro, en algunos casos es de 1 a 500 nanómetros, y en aún otros casos, es de 10 a 300 nanómetros.

Después del contacto con la solución de pretratamiento, el sustrato, si se desea, puede enjuagarse con agua y secarse.

60 En ciertas realizaciones de los métodos de la presente invención, después de que el sustrato se pone en contacto con la composición de pretratamiento, entonces se pone en contacto con una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película. Puede utilizarse cualquier técnica adecuada para poner en contacto el sustrato con una composición de revestimiento de este tipo incluyendo, por ejemplo, aplicación con brocha, inmersión, revestimiento por flujo y pulverización. Sin embargo, en ciertas realizaciones como se describe en más detalle abajo, tal contacto comprende una etapa de electro-revestimiento en la que se deposita una composición electrodepositable sobre el sustrato metálico mediante electrodeposición.

Como se utiliza en la presente memoria, la expresión "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua de auto-soporte sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato cuando se elimina cualquiera de los diluyentes o vehículos presentes en la composición o al curar a la temperatura ambiente o elevada. Las resinas formadoras de película convencionales que pueden utilizarse incluyen, pero no se limitan a, las normalmente utilizadas en composiciones de revestimiento OEM, composición de revestimiento de refinado automotriz, composiciones de revestimiento industrial, composiciones de revestimiento arquitectónico, composiciones de revestimiento de bobinas, y composiciones de revestimiento aeroespaciales, entre otras.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de película termoestable. Como se utiliza en la presente memoria, el término "termoestable" se refiere a resinas que "fraguan" de manera irreversible al curarse o reticularse, en la que las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen entre sí mediante enlaces covalentes. Esta propiedad se asocia comúnmente con una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición con frecuencia inducidos, por ejemplo, mediante calor o radiación. Las reacciones de curado o reticulación también pueden llevarse a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, una resina termoestable no se fundirá con la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de película termoplástica. Como se utiliza en la presente memoria, el término "termoplástico" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no se unen por enlaces covalentes y de esta manera pueden experimentar flujo líquido al calentarse y son solubles en disolventes.

Como se indicó previamente, en ciertas realizaciones, el sustrato se pone en contacto con una composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película mediante una etapa de electrorrevestimiento en la que se deposita una composición electrodepositable sobre el sustrato metálico mediante electrodeposición. En el proceso de electrodeposición, se colocan el sustrato metálico que va a tratarse, sirviendo como un electrodo, y un contraelectrodo eléctricamente conductivo en contacto con una composición iónica electrodepositable. Al pasar una corriente eléctrica entre el electrodo y el contraelectrodo mientras se encuentran en contacto con la composición electrodepositable, se depositará una película adherente de la composición electrodepositable en una manera sustancialmente continua sobre el sustrato metálico.

La electrodeposición se lleva a cabo frecuentemente a un voltaje constante en el intervalo desde 1 voltio hasta varios miles de voltios, normalmente entre 50 y 500 voltios. La densidad de la corriente se encuentra habitualmente entre 10,8 y 161,5 amperios por metro cuadrado (1,0 amperios y 15 amperios por pie cuadrado) y tiende a disminuir rápidamente durante el proceso de electrodeposición, indicando la formación de una película continua autoaislante.

La composición electrodepositable utilizada en ciertas realizaciones de la presente invención con frecuencia comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso en la que la fase resinosa comprende: (a) una resina iónica electrodepositable 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 utilizadas en ciertas realizaciones de la presente invención contienen, como un polímero formador de película principal, una resina iónica, con frecuencia catiónica, electrodepositable que contiene hidrógeno activo. Se conoce una amplia variedad de resinas formadoras de película electrodepositables y pueden utilizarse en la presente invención siempre que los polímeros sean "dispersables en agua", es decir, estén adaptados para solubilizarse, dispersarse o emulsionarse en agua. El polímero dispersable en agua es iónico por naturaleza, es decir, el polímero contendrá grupos funcionales aniónicos para impartir una carga negativa o, como se prefiere con frecuencia, grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

Ejemplos de resinas formadoras de película adecuadas para su uso en composiciones aniónicas electrodepositables, son polímeros que contienen ácido carboxílico solubilizados en una base, tal como el producto de reacción o aducto de un aceite secante o éster de ácido graso semi-secante con un ácido o anhídrido dicarboxílico; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido o anhídrido insaturado y cualquiera de los materiales adicionales insaturados de modificación que reaccionan además con poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de hidroxil-alquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y al menos uno de otro monómero etilénicamente insaturado. Otra resina formadora de película electrodepositable adecuada comprende un vehículo de alquido-aminoplasto, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina de amina-aldehído. Otra composición de resina aniónica electrodepositable más comprende ésteres mezclados de un poliol resinoso, tal como se describe en la Patente US-3.749.657 en la Col. 9, líneas 1 a 75 y Col. 10 líneas 1 a 13. También pueden utilizarse otros polímeros ácido funcionales, tales como poliepóxido fosfatizado o polímeros acrílicos fosfatizados como se conocen por los expertos en la materia.

Como se mencionó antes, con frecuencia es deseable que la resina iónica electrodepositable que contiene hidrógeno activo (a) sea catiónica y capaz de la deposición sobre un cátodo. Ejemplos de tales resinas catiónicas formadoras de película incluyen resinas que contienen el grupo de sal de amina, tal como los productos de reacción solubilizados con ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias, tales como los descritos en las US-

- 3.663.389; US-3.984.299; US-3.947.338; y US-3.947.339. Con frecuencia, estas resinas que contienen el grupo de sal de amina se utilizan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede bloquearse completamente, como se describe en la Patente US-3.984.299 o el isocianato puede bloquearse parcialmente y hacerse reaccionar con la estructura principal de la resina, tal como se describe en la Patente US-3.947.338. También, las composiciones de un solo componente como se describen en la Patente US-4.134.866 y DE-OS n.º 2.707.405 pueden utilizarse como la resina formadora de película. Además de los productos de reacción de epoxi-amina, las resinas formadoras de película también pueden seleccionarse de resinas acrílicas catiónicas, tales como las descritas en las Patentes US-3.455.806 y US-3.928.157.
- Además de resinas que contienen un grupo de sal de amina, también pueden utilizarse resinas que contienen un grupo de sal de amonio cuaternario, tal como las formadas a partir de la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria como se describe en las Patentes US-3.962.165; US-3.975.346; y US-4.001.101. Ejemplos de otras resinas catiónicas son resinas que contienen el grupo de sal de sulfonio terciario y resinas que contienen el grupo de sal de fosfonio cuaternario, tal como las descritas en las Patentes US-3.793.278 y US-3.984.922, respectivamente. También, pueden utilizarse resinas formadoras de película que se curan a través de la transesterificación, tal como las descritas en la Publicación Europea n.º 0012463 A1. Además, pueden utilizarse las composiciones catiónicas preparadas a partir de las bases Mannich, tal como se describe en la Patente US-4.134.932.
- En ciertas realizaciones, las resinas presentes en la composición electrodepositable son resinas cargadas positivamente que contienen grupos amina primaria y/o secundaria, tales como las descritas en las Patentes US-3.663.389; US-3.947.339; y US-4.116.900. En la Patente US-3.947.339, un derivado de policetimina de una poliamina, tal como dietilentriamina o trietilentetraamina, se hace reaccionar con un poliepóxido. Cuando se neutraliza con ácido el producto de reacción y se dispersa en agua, se generan grupos amina primaria libres. También se forman productos equivalentes cuando se hace reaccionar el poliepóxido con un exceso de poliaminas, tal como dietilentriamina y trietilentetraamina, y el exceso de vacío de poliaminas se depura de la mezcla de reacción como se describe en las Patentes US-3.663.389 y US-4.116.900.
- En ciertas realizaciones, la resina iónica electrodepositable que contiene hidrógeno activo se encuentra presente en la composición electrodepositable en una cantidad de 1 a 60 por ciento por peso, tal como de 5 a 25 por ciento en peso, basado en el peso total del baño de electro-deposición.
- Como se indica, la fase resinosa de la composición electrodepositable con frecuencia comprende además un agente de curado adaptado para reaccionar con los grupos de hidrógeno activo de la resina iónica electrodepositable. Por ejemplo, tanto el poliisocianato orgánico bloqueado como los agentes de curado de aminoplasto son adecuados para su uso en la presente invención, aunque con frecuencia se prefieren los isocianatos bloqueados para la electrodeposición catódica.
- Las resinas de aminoplastos, que con frecuencia son los agentes de curado preferidos 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. En general, el aldehído empleado es formaldehído, aunque pueden fabricarse 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. Con frecuencia, estos grupos metilol se etrifican mediante la reacción con un alcohol, tal como un alcohol monohídrico que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, isopropanol, y n-butanol. Las resinas de aminoplastos se encuentran comercialmente disponibles de American Cyanamid Co. con la marca CYMEL y de Monsanto Chemical Co. con la marca RESIMENE.
- Los agentes de curado de aminoplastos con frecuencia se utilizan junto con la resina aniónica electrodepositable 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, estando los porcentajes basados en el peso total de los sólidos de resina en la composición electrodepositable.
- Como se indica, con frecuencia se utilizan poliisocianatos orgánicos bloqueados como el agente de curado en composiciones de electro-deposición catódicas. Los poliisocianatos pueden estar completamente bloqueados como se describe en la Patente US-3.984.299 en la Col. 1 líneas 1 a 68, Col. 2 y Col. 3 líneas 1 a 15, o estar parcialmente bloqueados y hacerse reaccionar con la estructura principal del polímero como se describe en las Patentes US-3.947.338 en la Col. 2 líneas 65 a 68, Col. 3 y Col. 4 líneas 1 a 30. Por "bloqueado" se entiende que los grupos isocianato se han hecho reaccionar con un compuesto de tal manera que el grupo de isocianato bloqueado resultante sea estable frente a los hidrógenos activos a temperatura ambiente, pero reactivo frente a los hidrógenos activos en el polímero formador de película a temperaturas elevadas habitualmente entre 90 °C y 200 °C.
- Los poliisocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos y alifáticos, incluyendo poliisocianatos cicloalifáticos y ejemplos representativos incluyen difenilmetano-4,4'-diisocianato (MDI), 2,4- o 2,6- tolueno diisocianato (TDI), incluyendo mezclas de los mismos, p-fenilén diisocianato, tetrametilen y hexametilen diisocianato, dicitclohexilmetano-4,4'-diisocianato, isoforona diisocianato, mezclas de fenilmetano-4,4'- diisocianato y polimetilen

5 polifenilisocianato. Pueden utilizarse poliisocianatos superiores tales como triisocianatos. Un ejemplo puede incluir trifenilmetano-4,4'-4"-trisisocianato. También pueden utilizarse prepolímeros de isocianato con polioles tales como neopentil glicol y trimetilolpropano y con polioles poliméricos tales como dioles y trioles de policaprolactona (proporción equivalente de NCO/OH mayor a 1).

10 Los agentes de curado de poliisocianato se utilizan normalmente conjuntamente con la resina catiónica electrodepositable 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 por peso, estando los porcentajes basados en el peso total de los sólidos de resina de la composición electrodepositable.

15 En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina formadora de película que comprende también itrio. En ciertas realizaciones, el itrio se encuentra 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 de itrio total (medido como itrio elemental).

20 Los compuestos de itrio tanto solubles como insolubles pueden servir como la fuente de itrio. Ejemplos de fuentes de itrio adecuadas para utilizarse en composiciones de revestimiento electrodepositables libres de plomo son sales de itrio solubles orgánicas e inorgánicas tales como acetato de itrio, cloruro de itrio, formato de itrio, carbonato de itrio, sulfamato de itrio, lactato de itrio y nitrato de itrio. Cuando el itrio se va a agregar a un baño de electro-revestimiento como una solución acuosa, el nitrato de itrio, un compuesto de itrio comercialmente disponible, es una fuente de itrio preferida. Otros compuestos de itrio adecuados para utilizarse en las composiciones electrodepositables son compuestos de itrio orgánicos e inorgánicos, tales como óxido de itrio, bromuro de itrio, hidróxido de itrio, molibdato de itrio, sulfato de itrio, silicato de itrio y oxalato de itrio. Pueden utilizarse también complejos de organoitrio y metal de itrio. Cuando el itrio se va a incorporar en un baño de electro-revestimiento como un componente en la pasta de pigmento, el óxido de itrio es con frecuencia la fuente de itrio preferida.

25 Las composiciones electrodepositables descritas en la presente memoria se encuentran en la forma de una dispersión acuosa. El término "dispersión" se considera como un sistema resinoso transparente, translúcido u opaco de dos fases en el cual la resina se encuentra en la fase dispersa y el agua se encuentra en la fase continua. El tamaño de partícula promedio de la fase resinosa es en general menor de 1,0 y generalmente menor de 0,5 micrómetros, con frecuencia menor de 0,15 micrómetros.

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

35 Las composiciones electrodepositables descritas en la presente memoria con frecuencia se suministran como dos componentes: (1) una alimentación de resina transparente, que incluye en general la resina iónica electrodepositable que contiene hidrógeno activo, es decir, el polímero principal formador de película, el agente de curado y cualquiera de los componentes dispersables en agua no pigmentados adicionales; y (2) una pasta de pigmento que incluye en general uno o más pigmentos, una resina molida dispersable en agua que puede ser la misma o diferente del polímero principal formador de película, y opcionalmente, aditivos tales como humectantes o auxiliares para la dispersión. Los componentes del baño de electro-deposición (1) y (2) se dispersan en un medio acuoso que comprende agua y habitualmente disolventes coalescentes.

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

45 Además, un colorante y si se desea, diversos aditivos tales como tensioactivos, agentes humectantes o catalizadores pueden incluirse en la composición de revestimiento que comprende una resina formadora de película. Como se utiliza en la presente memoria, el término "colorante" se refiere a cualquier sustancia que imparta color y/u opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede agregarse a la composición en cualquier forma adecuada, tal como partículas separadas, dispersiones, soluciones y/u escamas. Puede utilizarse un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

50 Ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los utilizados en la industria de pinturas y/o los enumerados por la Dry Color Manufacturers Association (DCMA)), así como composiciones de efectos especiales. 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 pueden incorporarse mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo

acrílico de molienda, el uso del cual será familiar para un experto en la materia.

Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (de laca), benzimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y la expresión "carga coloreada" pueden utilizarse de manera intercambiable.

Ejemplos de colorantes incluyen, pero no se limitan a, los que son a base de disolvente y/o acuosos tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos a base de agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 comercialmente disponible en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponibles en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como se mencionó antes, el colorante puede estar en la 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 y/o partículas de colorantes en nanopartículas altamente dispersas que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas pueden producirse mediante pigmentos orgánicos o inorgánicos de material molido con un medio de trituración que tiene un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas y métodos para elaborarlas se identifican en la Patente US-6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas pueden también producirse mediante cristalización, precipitación, condensación de fase gaseosa, y desgaste químico (es decir., disolución parcial). A fin de minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, puede utilizarse una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se utiliza en la presente memoria, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la cual se dispersan "micropartículas compuestas" separadas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas revestidas con resina y métodos para elaborarlas se identifican en la Publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos 2005-0287348 A1 y la Publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º 2006/0251896 A1.

Ejemplos de composiciones de efectos especiales que pueden utilizarse incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En ciertas realizaciones, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, tal como el color de los cambios del revestimiento cuando el revestimiento se observa desde diferentes ángulos. Ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en la Patente US-6.894.086. Composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica transparente revestida y/o mica sintética, sílice revestido, alúmina revestida, un pigmento transparente de cristal líquido, un revestimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia resulte de un diferencial de índice refractivo dentro del material y no debido al diferencial de índice refractivo entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones, puede utilizarse en la presente invención, una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altere de manera reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles pueden activarse mediante la exposición a la radiación de una longitud de onda específica. Cuando la composición se excita, se cambia la estructura molecular y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede regresar a un estado de reposo, en el cual vuelve el color original de la composición. En ciertas realizaciones, la composición fotocromática y/o fotosensible puede no tener color en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio completo de color puede aparecer dentro de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Un ejemplo de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluye tintes fotocromáticos.

En ciertas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática pueden asociarse con y/o al menos unirse parcialmente, tal como mediante unión covalente, a un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En contraposición con algunos revestimientos en los cuales la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizarse en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada con y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, tienen migración mínima fuera del revestimiento. Ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y métodos para elaborarlos se identifican en la Publicación de Solicitud de Estados Unidos n.º de serie 2006/0014000 A1.

En general, el colorante puede estar presente en la composición de revestimiento en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y/o de 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, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

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

Como se apreciará por la descripción anterior, la presente invención se refiere a métodos para revestir un sustrato metálico que comprende: (a) poner en contacto el sustrato con una composición de pretratamiento, y después (b) depositar un revestimiento sobre el sustrato que se forma a partir de una composición que comprende una resina formadora de película. Estos métodos de la presente invención no incluyen depositar sobre el sustrato un revestimiento que contenga fosfato o cromato de zinc.

Las composiciones de pretratamiento de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, basadas en compuestos de zirconilo, contienen poco o nada de fluoruro libre. Como resultado, los compuestos anticorrosivos, tales como elementos de tierras raras descritos en la presente memoria, que son insolubles cuando el fluoruro libre se encuentra presente en las composiciones de pretratamiento ahora son solubles en las composiciones de pretratamiento de la presente invención. Los revestimientos que incluyen compuestos de zirconilo y estos elementos de tierras raras, muestran una morfología de superficie que es distintivamente diferente del revestimiento de la composición de pretratamiento basada en zirconio y que contiene fluoruro libre. Además, como se confirma en los ejemplos siguientes, la resistencia a la corrosión es al menos tan buena, o mejor, que las composiciones de pretratamiento basadas en los compuestos de zirconio que tienen fluoruro libre y que no contienen un metal de tierras raras. Como se define en la presente memoria, una composición de pretratamiento que contiene "poco o nada de fluoruro libre" es una composición de pretratamiento que tiene no más de 1 ppm de fluoruro libre (basada en fluoruro elemental).

Como se ha indicado a través de toda la descripción anterior, los métodos y sustratos revestidos de la presente invención, en ciertas realizaciones, no incluyen la deposición de un fosfato de metal pesado, tal como fosfato de zinc o un cromato. Como resultado, se evitan las desventajas ambientales asociadas con tales materiales. Sin embargo, los métodos de la presente invención se han mostrado para proporcionar sustratos revestidos que al menos en algunos casos, son resistentes a la corrosión a un nivel comparable y en algunos casos aún superior a los métodos en los que se utilizan tales materiales. Esto es un descubrimiento sorprendente e inesperado de la presente invención y satisface la necesidad largamente existente en la técnica. Además, los métodos de la presente invención han demostrado evitar la decoloración de los revestimientos subsecuentemente aplicados, tales como ciertos revestimientos electro-depositados no oscuros.

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 de otro modo.

Ejemplos de referencia (no son ejemplos de la presente invención)

Los siguientes materiales y composiciones de revestimiento se prepararon y evaluaron utilizando las Pruebas 1 y 2 como sigue:

Limpiador 1: Limpiador alcalino Chemkleen 166 HP/171ALF

Limpiador 2: Limpiador alcalino Chemkleen 2010LP/181ALP

Pretratamiento 1: CHEMFOS 700 (CF700AW)/CHEMSEAL 59(CS59), fosfato de Zn tricatiónico aplicado por inmersión y sellador, comercialmente disponible de PPG Industries, Inc.

Pretratamiento 2: Pretratamiento a base de nitrato de zirconilo

Se preparó la solución de pretratamiento con zirconio diluyendo nitrato de zirconilo con agua a una concentración de zirconio de 200 ppm (como zirconio) y ajustando el pH a 2,9 con tampón Chemfil®. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento con zirconio, los paneles se enjuagaron a fondo con agua desionizada y después se secaron con una válvula de alivio de aire caliente.

Pretratamiento 3: Pretratamiento con Cu a base de nitrato de zirconilo

Se preparó la solución de pretratamiento con zirconio diluyendo nitrato de zirconilo con agua a una concentración de zirconio de 200 ppm (como zirconio), agregando 20 ppm de nitrato de cobre (como cobre), y ajustar el pH a 2,9 con tampón Chemfil®. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento con zirconio, los paneles se enjuagaron a fondo con agua desionizada y después se secaron con una válvula de alivio de aire caliente.

Pretratamiento 4: Pretratamiento con cerio a base de nitrato de zirconilo

5 Se preparó la solución de pretratamiento con zirconio diluyendo nitrato de zirconilo con agua a una concentración de zirconio de 200 ppm (como zirconio), agregando 50 ppm de cloruro de cerio heptahidratado (como cerio), y ajustando el pH a 2.9 con tampón Chemfil®. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento con zirconio, los paneles se enjuagaron a fondo con agua desionizada y se secaron después con una válvula de alivio de aire caliente.

Pretratamiento 5: Pretratamiento con praseodimio a base de nitrato de zirconilo

10 Se preparó la solución de pretratamiento con zirconio diluyendo nitrato de zirconilo con agua a una concentración de zirconio de 200 ppm (como zirconio), agregando 50 ppm de nitrato de praseodimio hexahidratado (como praseodimio), y ajustando el pH a 2,9 con tampón Chemfil®. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento con zirconio, los paneles se enjuagaron a fondo con agua desionizada y después se secaron con una válvula de alivio de aire caliente.

15 **Pretratamiento 6:** Pretratamiento a base de nitrato de zirconilo con adición de fluoruro

20 Se preparó la solución de pretratamiento con zirconio diluyendo nitrato de zirconilo con agua a una concentración de zirconio de 200 ppm (como zirconio), agregando 0,10 M de bifluoruro de amonio de manera que un electrodo selectivo de iones de fluoruro (9609BNWP Thermo Scientific) midió una concentración de fluoruro libre de 25 ppm, y ajustando el pH a 2,9 con tampón Chemfil®. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento con zirconio, los paneles se enjuagaron a fondo con agua desionizada y después se secaron con una válvula de alivio de aire caliente.

Pretratamiento 7: Pretratamiento con Cu a base de nitrato de zirconilo y adición de fluoruro

25 Se preparó la solución de pretratamiento con zirconio diluyendo nitrato de zirconilo con agua a una concentración de zirconio de 200 ppm (como zirconio), agregando 0,10 M de bifluoruro de amonio de manera que un electrodo selectivo de iones de fluoruro (9609BNWP Thermo Scientific) midió una concentración de fluoruro libre de 25 ppm, agregando 20 ppm de nitrato de cobre (como cobre), y ajustando el pH a 2,9 con tampón Chemfil®. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento con zirconio, los paneles se enjuagaron a fondo con agua desionizada y después se secaron con una válvula de alivio de aire caliente.

30 **Pretratamiento 8:** Pretratamiento a base de nitrato de zirconilo con Itrio. Se preparó la solución de pretratamiento con zirconio diluyendo nitrato de zirconilo con agua a una concentración de zirconio de 200 ppm (como zirconio), agregando 100 ppm de nitrato de itrio (como itrio) ajustando el pH a 2,9 con tampón Chemfil®. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento con zirconio, los paneles se enjuagaron a fondo con agua desionizada y se secaron después con una válvula de alivio de aire caliente.

35 **Pretratamiento 9:** Pretratamiento a base de nitrato de zirconilo con ácido hexafluorocircónico

40 Se preparó la solución, de pretratamiento con zirconio diluyendo nitrato de zirconilo con agua a una concentración de zirconio de 100 ppm (como zirconio), agregando 100 ppm de ácido hexafluorocircónico, y ajustando el pH a 4,4 con tampón Chemfil®. Después del pretratamiento en la solución de pretratamiento con zirconio, los paneles se enjuagaron a fondo con agua desionizada y después se secaron con una válvula de alivio de aire caliente.

Pintura 1: ED6060CZ, un electro-revestimiento catódico disponible de PPG Industries.

45 **Pintura 2:** Epoxi catalizada con amina por especificación militar Mil-P-53022.

Prueba 1: 20 o 40 ciclos de GM-9511P.

50 **Prueba 2:** 40 ciclos de GM-9540P

Los sistemas de revestimiento se limpiaron utilizando el Limpiador 1 o 2, se enjuagaron con agua desionizada, y se pretrataron (pulverización o inmersión) durante 120 segundos a 27 °C. Los paneles se enjuagaron entonces con agua desionizada y se secaron durante 5 minutos a 55 °C utilizando aire a presión.

55 La composición de revestimiento de ejemplo (Pintura 1) se aplicó a 0,02032-0,0254 mm (0,0008-0,0010 pulgadas) y se curó durante 25 minutos a 175 °C en un horno eléctrico.

Ejemplo 1:

60 Se evaluó el pretratamiento 1 frente al pretratamiento 2-8 en cuanto a resistencia en las Pruebas 1 y 2. Los paneles laminados en frío (Paneles ACT) se limpiaron utilizando el Limpiador 1, se enjuagaron con agua desionizada, y se pretrataron (pulverización o inmersión) durante 120 segundos a 27 °C. Los paneles se enjuagaron a continuación con agua desionizada y se secaron durante 5 minutos a 55 °C utilizando aire a presión.

65 Se evaluaron los pretratamientos revistiéndolos con electro-revestimiento, curando la película de pintura, después sometiéndola a 40 horas de ciclo para GM-9511P (Prueba 1) y para GM-9540P (Prueba 2). Los paneles se electro-

revistieron utilizando la composición de Pintura 1 a 0,02032-0,0254 mm (0,0008-0,0010 pulgadas) de grosor de película seca y se curó durante 25 minutos a 175 °C en un horno eléctrico.

5 Las muestras se marcaron verticalmente y se sometieron a la Prueba 1 y la Prueba 2 durante 40 ciclos. El rendimiento de la corrosión de las diversas composiciones de pretratamiento después de estas pruebas se resume en la Tabla 1.

Tabla 1 Rendimiento frente a la corrosión

	40 ciclos GM9511P (Prueba 1), mm	40 ciclos GM9540P (Prueba 2), mm
Pretratamiento 1	6,3	4,3
Pretratamiento 2	7,2	6,5
Pretratamiento 3	10,6	4,0
Pretratamiento 4	8,6	5,9
Pretratamiento 5	8,6	5,9
Pretratamiento 6	7,0	6,5
Pretratamiento 7	9,4	4,6
Pretratamiento 8	9,2	4,8

10 **Ejemplo 2:**

Se evaluó el pretratamiento 1 frente a los pretratamientos 2, 4, 6 y 9 en cuanto a resistencia en la Prueba 1 y 2. Los paneles laminados en frío (Paneles ACT) se limpiaron utilizando el Limpiador 1, se enjuagaron con agua desionizada, y se pretrataron (pulverización o inmersión) durante 120 segundos a 27 °C. Los paneles se enjuagaron a continuación con agua desionizada y se secaron durante 5 minutos a 55 °C utilizando aire a presión.

20 Se evaluaron los pretratamientos revistiéndolos con electro-revestimiento, curando la película de pintura, sometiéndola después a 20 horas de ciclo para GM-9511P (Prueba 1) y GM-9540P (Prueba 2). Los paneles se revistieron con la composición de la Pintura 2 a 0,02286-0,02794 mm (0,0009-0,0011 pulgadas) de grosor de película seca y se dejaron curar en condiciones ambientales durante 7 días.

Las muestras se marcaron entonces verticalmente y se colocaron en la Prueba 1 durante 20 ciclos.

Tabla 2 Rendimiento frente a la corrosión

	20 ciclos GM9511P (Prueba 1), mm
Pretratamiento 1	2,0
Pretratamiento 2	1,6
Pretratamiento 4	2,4
Pretratamiento 6	6,2
Pretratamiento 9	4,4

25 La inspección de las tablas de datos revela que el rendimiento de los pretratamientos derivados exentos de F-, y de un complejo de zirconilo, es similar al de los pretratamientos a base de fosfato de Zn cuando se sometían a electrorrevestimiento. Las tablas de datos también indican que el rendimiento de los pretratamientos derivados exentos de F-, y de un complejo de zirconilo, es un rendimiento similar al de los pretratamientos a base de fosfato de Zn cuando se pintaban con epoxi catalizada con amina.

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición de pretratamiento para el tratamiento de un sustrato metálico que comprende uno de los materiales seleccionados de acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con zinc metálico, compuestos de zinc o aleaciones de zinc, acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado y recocido, acero chapado con aleación de zinc, aleaciones de aluminio, acero chapado en aluminio, acero chapado con aleación de aluminio, magnesio y aleaciones de magnesio, comprendiendo la composición de pretratamiento:
- 5 (a) un metal de tierras raras,
 (b) un compuesto de zirconilo, y
 (c) un metal en una cantidad de no más de 500 ppm de metal total (medido como metal elemental),
- 10 en donde el metal (c) se oxida con menos facilidad que el metal del sustrato y en la que la composición de pretratamiento está exenta de fluoruro libre.
- 15 2. La composición de pretratamiento de la reivindicación 1, en la que dicho compuesto de zirconilo (b) comprende nitrato de zirconilo, acetato de zirconilo, carbonato de zirconilo, carbonato básico de zirconio protonado, sulfato de zirconilo, cloruro de zirconilo, yoduro de zirconilo, bromuro de zirconilo o una mezcla de los mismos.
- 20 3. La composición de pretratamiento de la reivindicación 1, en la que el metal (c) se selecciona de níquel, cobre, plata y oro y mezclas de los mismos.
- 25 4. La composición de pretratamiento de la reivindicación 1, que comprende además: (d) un metal del grupo IVB y/o del grupo VB.
5. La composición de pretratamiento de la reivindicación 1, en la que una fuente de dicho metal de tierras raras (a) comprende un compuesto de metales de tierras raras.
- 30 6. La composición de pretratamiento de las reivindicaciones 1 o 5, en la que dicho metal de tierras raras (a) comprende itrio, praseodimio, cerio o mezclas de los mismos o dicho compuesto de metales de tierras raras comprende un compuesto de itrio, cerio, praseodimio o una mezcla de los mismos.
- 35 7. La composición de pretratamiento de la reivindicación 1, en la que la relación entre zirconio de dicho compuesto de zirconilo y dicho metal de tierras raras en la composición de pretratamiento está entre 200/1 y 1/1.
8. La composición de pretratamiento de la reivindicación 1, en la que la cantidad de zirconio de dicho compuesto de zirconilo en la composición de pretratamiento comprende de 10 ppm a 5000 ppm.
- 40 9. Uso de una composición de pretratamiento que comprende (a) un metal de tierras raras, (b) un compuesto de zirconilo, (c) un metal, y que exenta de fluoruro libre para el tratamiento de un sustrato metálico que comprende uno de los materiales seleccionados de acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con zinc metálico, compuestos de zinc o aleaciones de zinc, acero electrogalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero galvanizado y recocido, acero chapado con aleación de zinc, aleaciones de aluminio, acero chapado en aluminio, acero chapado con aleación de aluminio, magnesio y aleaciones de magnesio, en donde el metal (c) se oxida con menos facilidad que el metal del sustrato.
- 45 10. Un sustrato metálico tratado con la composición de pretratamiento de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o el uso de la composición de pretratamiento como se define en la reivindicación 9.
- 50 11. La composición de pretratamiento de la reivindicación 4, en la que la cantidad de metal de dicho compuesto de zirconilo y de dicho metal del grupo IVB y/o del grupo VB en la composición de pretratamiento comprende de 10 ppm a 5000 ppm.
- 55 12. Un método para el tratamiento de un sustrato metálico que comprende:
- (a) poner en contacto el sustrato metálico con una composición de pretratamiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 u 11 o el uso de una composición de pretratamiento como se define en la reivindicación 9.
- 60 13. El método de la reivindicación 12, que comprende además depositar electroforéticamente una composición de revestimiento sobre el sustrato metálico después de la etapa (a).
- 65 14. Uso de la reivindicación 9 o método de cualquiera de las reivindicaciones 12 o 13, en donde, al entrar en contacto con un sustrato, la composición de pretratamiento reacciona y altera químicamente la superficie del sustrato metálico y se une a ella para formar una capa protectora.