

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 727**

51 Int. Cl.:

**C23C 22/34** (2006.01)  
**C23C 22/80** (2006.01)  
**C23C 22/83** (2006.01)  
**C25D 13/20** (2006.01)  
**C09D 5/44** (2006.01)  
**C09D 7/40** (2008.01)  
**C25D 13/04** (2006.01)  
**C25D 13/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.04.2015 PCT/US2015/028450**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2015 WO15171413**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.04.2015 E 15722632 (5)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3140436**

54 Título: **Modificación de tratamiento previo de metal para un poder de deposición mejorado**

30 Prioridad:

**05.05.2014 US 201414269628**

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

**23.06.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SILVERNAIL, NATHAN J.;**  
**KRUSZEWSKI, KRISTEN M. y**  
**SYLVESTER, KEVIN T.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 768 727 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

Modificación de tratamiento previo de metal para un poder de deposición mejorado

### 5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a composiciones de tratamiento previo de metal y a métodos para el sometimiento a tratamiento de un sustrato de metal antes de la pintura usando las composiciones de tratamiento previo de metal.

### 10 **Antecedentes de la invención**

El uso de recubrimientos protectores sobre sustratos de metal para mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura es común. Las técnicas convencionales para el recubrimiento de tales sustratos incluyen técnicas que implican someter a tratamiento previo el sustrato de metal con un recubrimiento de conversión de fosfato y enjuagues que contienen cromo. Sin embargo, el uso de tales composiciones que contienen fosfato y/o cromato transmite preocupaciones medioambientales y de salud. Como resultado, se han desarrollado composiciones de tratamiento previo libres de cromato y/o libres de fosfato. Tales composiciones se basan, en general, en mezclas químicas que, de alguna manera, reaccionan con la superficie de sustrato y se unen a la misma para formar una capa protectora. Por ejemplo, las composiciones de tratamiento previo basadas en un compuesto de metal del Grupo IV(b) se han vuelto más frecuentes recientemente.

Después de someter a tratamiento previo los sustratos con composiciones de tratamiento previo, también resulta común poner en contacto, posteriormente, los sustratos sometidos a tratamiento previo con una composición de revestimiento electrodepositable. Tanto la electrodeposición catiónica como la aniónica se usan en el mercado, siendo la catiónica más frecuente en las aplicaciones que desean un alto nivel de protección contra la corrosión. De manera desafortunada, muchas composiciones de tratamiento previo basadas en compuestos de metales del Grupo IV(b), en particular, aquellas que contienen iones de cobre, cuando se usan para someter a tratamiento sustratos de metal antes de la aplicación de una composición de recubrimiento electrodepositable catiónico, dan como resultado un poder de deposición relativamente deficiente de la composición de recubrimiento electrodepositable.

El documento DE 10 2012 219 296 A1 se refiere a un método para la mejora del poder de deposición de un recubrimiento por electrodeposición mediante el recubrimiento de superficies metálicas con composiciones de tratamiento previo acuosas.

El documento US 2006/0151070 A1 se refiere a recubrimientos de fosfato no de metal, no de cromato y enjuagables para superficies de acero, acero recubierto de zinc y aluminio para mejorar la adhesión de los recubrimientos secantes a la superficie y proporcionar una protección contra la corrosión potenciada.

El documento US 2013/0266819 A1 desvela composiciones de recubrimiento que se pueden aplicar a sustratos de metal para potenciar la adhesión de la pintura incluso después de tiempos de recubrimiento prolongados.

### **Sumario de la invención**

En determinados aspectos, la presente invención se dirige a una composición para el sometimiento a tratamiento de sustratos de metal que comprende (a) un ion metálico del Grupo IV(b) y (b) un ion cobre, (c) un ion fluoruro y (d) un ácido organofosfónico, y (e) un vehículo, en donde (a) se deriva de un compuesto de circonio, titanio o hafnio o mezclas de los mismos, en donde (b) está presente en la composición en cantidades de 5 a 40 ppm basadas en el cobre elemental y en el peso total de la composición, en donde (d) es un ácido monofosfónico, en donde el vehículo (e) es un medio acuoso y en donde la composición tiene un pH entre 3 y 7.

En otros aspectos más, la presente invención se dirige a métodos para el sometimiento a tratamiento previo de un sustrato de metal que comprende poner en contacto el sustrato mediante el tratamiento previo, en primer lugar, del sustrato de metal con un ion metálico del Grupo IV(b), seguido del tratamiento del sustrato sometido a tratamiento previo con la composición descrita anteriormente, seguido de la electrodeposición de un recubrimiento electrodepositable catiónico sobre el sustrato sometido a tratamiento.

Se ha hallado que el ácido organofosfónico da como resultado un aumento en cuanto al poder de deposición de la composición de recubrimiento electrodepositable catiónico aplicada posteriormente, en comparación con el tratamiento previo del sustrato de metal con una composición de tratamiento previo sin el ácido organofosfónico.

### **Breve descripción de los dibujos**

La FIG. 1 es una vista en perspectiva que muestra una caja usada para la determinación del poder de deposición; y  
la FIG. 2 es una vista que muestra, de manera esquemática, la evaluación del poder de deposición.

### Descripción detallada de la invención

Los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la manera más precisa posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene de manera inherente determinados errores que son el resultado, de manera necesaria, de la variación convencional hallada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Asimismo, se debe entender que cualquier intervalo numérico citado de nuevo en el presente documento está destinado a incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está destinado a incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de nuevo de 1 y el valor máximo citado de nuevo 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 de manera específica de otro modo. Además, en la presente solicitud, el uso de "o" significa "y/o", a menos que se indique de manera específica de otro modo, aunque "y/o" se puede usar de manera explícita en determinados casos.

Tal como se ha mencionado previamente, determinadas realizaciones de la presente invención se dirigen a composiciones para el sometimiento a tratamiento de sustratos de metal y a métodos para el sometimiento a tratamiento de sustratos de metal. Los sustratos de metal adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos que se usan a menudo en el montaje de carrocerías de automóviles, piezas de automóviles y otros artículos, tales como piezas de metal pequeñas, incluyendo elementos de sujeción, es decir, tuercas, pernos, tornillos, pasadores, clavos, abrazaderas, botones y similares. Los ejemplos específicos de sustratos de metal adecuados incluyen, pero sin limitación, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con metal de zinc, compuestos de zinc o aleaciones de zinc, tales como acero electrolgalvanizado, acero galvanizado por inmersión en caliente, acero recocido después de la galvanización y acero chapado con aleación de zinc. Asimismo, se pueden usar las aleaciones de aluminio, el acero chapado en aluminio y los 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 de metal puro que se recubre mediante los métodos de la presente invención puede ser un canto liso de un sustrato que se somete a tratamiento y/o recubre de otro modo sobre el resto de su superficie. El sustrato de metal recubierto de acuerdo con los métodos de la presente invención puede estar en forma de, por ejemplo, una chapa de metal o una pieza fabricada.

El sustrato a someter a tratamiento de acuerdo con las composiciones y los métodos de la presente invención se puede limpiar en primer lugar para retirar la grasa, suciedad u otra materia extraña. Esto se realiza a menudo mediante el empleo de limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tales como los que están disponibles en el mercado y se usan de manera convencional en procesos de tratamiento previo de metal. Los ejemplos de limpiadores alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen Chemkleen 2010 LP, Chemkleen 163, Chemkleen 177 y Chemkleen 490MX, cada uno de los mismos está disponible en el mercado a través de PPG Industries. Tales limpiadores a menudo están seguidos y/o precedidos por un enjuague de agua.

Tal como se ha indicado previamente, determinadas realizaciones de la presente invención se dirigen a composiciones y a métodos para el sometimiento a tratamiento de un sustrato de metal que comprenden poner en contacto el sustrato de metal con una composición de tratamiento previo que comprende un ion metálico del Grupo IV(b) de acuerdo con las presentes reivindicaciones. Tal como se usan en el presente documento, las expresiones "composición de tratamiento" y "composición de tratamiento previo" se refieren a una composición que se aplica a un sustrato de metal antes de la aplicación de una pintura o un recubrimiento pigmentado, en particular, un recubrimiento electrodepositado. Se cree que la composición de tratamiento, tras el contacto con el sustrato, reacciona y altera químicamente la superficie del sustrato y se une a la misma para formar una capa protectora que potencia el rendimiento de adhesión y corrosión del recubrimiento pigmentado aplicado posteriormente.

La composición de tratamiento comprende un vehículo, que es un medio acuoso, de tal manera que la composición está en forma de una solución de un compuesto de metal del Grupo IV(b) en el vehículo. En estas realizaciones, la solución se pone en contacto con el sustrato mediante cualquiera de diversas técnicas conocidas, tales como inmersión o sumersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, cepillado o recubrimiento con cilindro. En determinadas realizaciones, la solución o dispersión, cuando se aplica al sustrato de metal, está a una temperatura que varía de 15 a 65 °C (de 60 a 150 °F). El tiempo de contacto es a menudo de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos.

El compuesto de metal del Grupo IV(b) es al menos parcialmente soluble en el vehículo, lo que da como resultado un ion metálico del Grupo IV(b).

El compuesto de meta I del Grupo IV(b) usado en la composición de tratamiento es un compuesto de circonio, titanio, hafnio y mezclas de los mismos. Los compuestos adecuados de circonio incluyen, pero sin limitación, ácido hexafluorocircónico, metal alcalino y sales de amonio del mismo, carbonato de amonio y circonio, nitrato de circonio, carboxilatos de circonio e hidroxí carboxilatos de circonio, tales como ácido hidroflocircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de amonio y circonio, lactato de circonio y amonio, citrato de circonio y amonio y

mezclas de los mismos. Los compuestos adecuados de titanio incluyen, pero sin limitación, ácido fluorotitanico y sus sales. Un compuesto adecuado de hafnio incluye, pero sin limitación, nitrato de hafnio.

5 En determinadas realizaciones, el ion metálico del Grupo IV(b) está presente en la composición de tratamiento en una cantidad de al menos 10 partes por millón (ppm) de metal, tal como al menos 100 ppm de metal o, en algunos casos, al menos 150 ppm de metal. En determinadas realizaciones, el ion metálico del Grupo IV(b) está presente en la composición de tratamiento en una cantidad de no más de 5.000 ppm de metal, tal como no más de 300 ppm de metal o, en algunos casos, no más de 250 ppm de metal. La cantidad de metal del Grupo IV(b) en la composición de tratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores citados de nuevo, incluyendo los valores citados de nuevo. Las ppm se basan en el metal elemental y en el peso total de la composición de tratamiento y el metal elemental del Grupo IV(b).

La composición de tratamiento también comprende ion cobre.

15 La fuente de ion cobre en la composición de tratamiento es una sal de cobre al menos parcialmente soluble en el vehículo. Los ejemplos específicos de compuestos de cobre, que son adecuados para su uso en la presente invención, incluyen, pero sin limitación, 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, tartarato 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 sódica de cobre, 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, incluyendo ácidos glicólico, láctico, tartárico, málico y cítrico.

30 Cuando los iones de cobre suministrados por un compuesto de cobre soluble en agua se precipitan como una impureza en forma de sulfato de cobre, óxido de cobre, etc., puede resultar preferible añadir un agente formador de complejos que suprima la precipitación de los iones de cobre, estabilizándolos, por tanto, como un complejo de cobre en la solución.

35 En determinadas 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 manera estable en la composición por sí solo, pero también resulta posible formar un complejo de cobre que pueda estar presente de manera estable en la composición mediante la combinación de un agente formador de complejos con un compuesto que sea difícilmente soluble por sí solo. Los ejemplos de los mismos incluyen un complejo de cianuro de cobre formado mediante una combinación de CuCN y KCN o una combinación de CuSCN y KSCN o KCN y un complejo de Cu-EDTA formado mediante una combinación de  $CuSO_4$  y EDTA.2Na.

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

50 El ion cobre está presente en las composiciones de tratamiento en una cantidad de al menos 5 ppm o, en algunos casos, al menos 10 ppm. El ion cobre se incluye en tales composiciones de tratamiento en una cantidad de no más de 40 ppm de metal total (medido como metal elemental). La cantidad de ion cobre en la composición de tratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores citados de nuevo, incluyendo los valores citados de nuevo. La cantidad de cobre se basa en el peso total de la composición de tratamiento y el cobre elemental.

55 Las composiciones de tratamiento contienen, además, un ion flúor o flúor libre. La fuente de suministro del ion flúor no está particularmente limitada; los ejemplos de la misma incluyen fluoruros, tales como ácido fluorhídrico (HF), fluoruro de amonio ( $NH_4F$ ), ácido fluorobórico, fluoruro de amonio e hidrógeno ( $NH_4HF_2$ ), fluoruro de sodio (NaF) y fluoruro de sodio e hidrógeno (NaHF). Normalmente, el ion flúor está presente en la composición de tratamiento en cantidades de 20 a 300, normalmente de 50 a 200 ppm. La cantidad se basa en el flúor elemental y el peso total de la composición de tratamiento.

65 El compuesto de ácido organofosfónico significa un compuesto orgánico que contiene un grupo fosfónico ( $-PO_3H_2$ ) y este compuesto es preferentemente un compuesto en el que el grupo fosfónico ( $-PO_3H_2$ ) se combina con un grupo orgánico que contiene 6 o menos átomos de carbono, normalmente de 2 a 4 átomos de carbono. El ácido organofosfónico es un ácido monofosfónico. Los ejemplos de ácidos fosfónicos adecuados son el ácido butil fosfónico, ácido pentil fosfónico y ácido hexil fosfónico.

Los compuestos de ácido organofosfónico se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

5 La cantidad de ácido organofosfónico, normalmente, tiene un límite inferior de 15 ppm y un límite superior de 500 ppm. Cuando la cantidad es inferior a 15 ppm, existe un aumento insignificante en el poder de deposición del recubrimiento por electrodeposición aplicado posteriormente. Las cantidades mayores de 500 ppm no tienen el efecto beneficioso de aumentar el poder de deposición. Normalmente, el límite inferior es de 15 ppm y el límite superior es de 50 ppm. La cantidad se basa en el fósforo elemental y el peso total de la composición de tratamiento.

10 La composición de tratamiento puede incluir aditivos, tales como tensioactivos, que funcionan como antiespumantes o agentes humectantes de sustrato. Se pueden usar tensioactivos aniónicos, catiónicos, anfóteros o no iónicos. Las mezclas compatibles de tales materiales también son adecuadas. Los tensioactivos antiespumantes a menudo están presentes en niveles de hasta el 1 por ciento, tal como hasta el 0,1 por ciento en volumen, y los agentes humectantes a menudo están presentes en niveles de hasta el 2 por ciento, tales como hasta el 0,5 por ciento en volumen, basados en el volumen total de la solución.

La composición de tratamiento tiene un pH entre 3 y 7. El contenido de sólidos de la composición de tratamiento es, normalmente, de aproximadamente el 0,1 al 10 % de sólidos de resina.

20 En determinadas realizaciones, la cobertura de película del residuo de la composición de tratamiento, en general, varía de 1 a 1.000 miligramos por metro cuadrado (mg/m<sup>2</sup>), tal como de 10 a 400 mg/m<sup>2</sup>. El espesor del recubrimiento de tratamiento puede variar, pero en general es muy delgado, a menudo tiene un espesor de menos de 1 micrómetro, en algunos casos, este es de 1 a 500 nanómetros y, en otros casos, este es de 10 a 300 nanómetros.

25 Después del contacto con la composición de tratamiento, el sustrato se puede enjuagar con agua y secarse.

30 La resistencia a la corrosión de los sustratos de metal sometidos a tratamiento se puede potenciar mediante el tratamiento previo, normalmente mediante el enjuague previo, del sustrato con un ion metálico del Grupo IV(b) antes de la aplicación de la composición de tratamiento. Normalmente, el enjuague previo se aplica después de haberse limpiado el metal con un limpiador alcalino y enjuagarlo con agua desionizada.

35 Normalmente, una solución del ion metálico del Grupo IV(b) se pone en contacto con el sustrato mediante cualquiera de diversas técnicas, incluyendo inmersión o sumersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, cepillado o recubrimiento con cilindro. En determinadas realizaciones, se usa una técnica de inmersión o sumersión y la solución, cuando se aplica al sustrato de metal, está a una temperatura que varía desde aproximadamente temperatura ambiente hasta una temperatura ligeramente elevada de aproximadamente 15 a 60 °C (hasta aproximadamente 140 °F). El tiempo de contacto es a menudo de 10 segundos a cinco minutos, tal como de 30 segundos a 2 minutos. Después de la retirada del sustrato puro de la solución, el sustrato normalmente se enjuaga con agua y se seca.

La solución de tratamiento previo mencionada anteriormente es a menudo una solución acuosa de un metal del Grupo IV(b) soluble en agua, tal como los compuestos de circonio y titanio mencionados anteriormente.

45 Normalmente, el ion metálico del Grupo IV(b) se incluye en la solución de tratamiento previo en una cantidad de al menos 1 ppm, tal como al menos 50 ppm o, en algunos casos, al menos 100 ppm. En determinadas realizaciones, el ion metálico del Grupo IV(b) se incluye en la solución en una cantidad de no más de 5.000 ppm, tal como no más de 1.000 ppm o, en algunos casos, no más de 300 ppm. La cantidad de ion metálico del Grupo IV(b) en la solución puede variar entre cualquier combinación de los valores citados de nuevo, incluyendo los valores citados de nuevo.

50 En determinadas realizaciones, el ion metálico del Grupo IV(b) incluido en la solución está entre aproximadamente 5 y 100 ppm. La cantidad de metal del Grupo IV(b) se basa en el metal elemental del Grupo IV(b) y el peso total de la solución de tratamiento previo.

55 Después de haberse puesto en contacto el sustrato de metal con la composición de tratamiento, el sustrato de metal se pone en contacto con una composición de recubrimiento electrodepositable catiónico que comprende una resina formadora de película.

60 Tal como se usa en el presente documento, la expresión "resina formadora de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua de autoportante sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras retirada de cualquier diluyente o vehículo presente en la composición o tras el curado a temperatura ambiente o temperatura elevada. Las resinas formadoras de película convencionales que se pueden usar incluyen, pero sin limitación, aquellas usadas normalmente en composiciones de recubrimiento de OEM de automóviles.

65 En determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento comprende una resina formadora de película termoestable. Tal como se usa en el presente documento, el término "termoestable" se refiere a resinas que "fragan" de manera irreversible tras el curado o la reticulación, en donde las cadenas de polímero de los

- componentes poliméricos se unen entre sí mediante enlaces covalentes. Esta propiedad normalmente se asocia a una reacción de reticulación de los constituyentes de la composición a menudo inducida, por ejemplo, mediante 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 termoestable no se funde tras la aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de recubrimiento comprende una resina formadora de película termoplástica. Tal como se usa en el presente documento, el término "termoplástica" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no se unen mediante enlaces covalentes y, de este modo, pueden experimentar un flujo de líquido tras el calentamiento y son solubles en disolventes.
- 10 Tal como se ha indicado previamente, en determinadas realizaciones, el sustrato se pone en contacto con una composición de recubrimiento que comprende una resina formadora de película mediante una etapa de electrorecubrimiento en donde se deposita una composición electrodepositable sobre el sustrato de metal mediante electrodeposición. En el proceso de electrodeposición, el sustrato de metal que se somete a tratamiento, que sirve como electrodo, y un contraelectrodo conductor de electricidad se ponen en contacto con una composición electrodepositable iónica. Tras el paso de una corriente eléctrica entre el electrodo y el contraelectrodo, al tiempo que estos están en contacto con la composición electrodepositable, una película adherente de la composición electrodepositable se depositará de manera sustancialmente continua sobre el sustrato de metal.
- 20 La electrodeposición normalmente se lleva a cabo a una tensión constante en el intervalo de 1 voltio a varios miles de voltios, normalmente entre 50 y 500 voltios. La densidad de corriente normalmente está entre 10,8 y 161,5 amperios por metro cuadrado (entre 1,0 amperio y 15 amperios por pie cuadrado) y tiende a disminuir rápidamente durante el proceso de electrodeposición, lo que indica la formación de una película autoaislante continua.
- 25 La composición electrodepositable utilizada en determinadas 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 catiónica 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).
- 30 Se conoce una amplia diversidad de resinas formadoras de película electrodepositables y esta se puede usar en la presente invención siempre que los polímeros sean "dispersables en agua", es decir, se adapten para solubilizarse, dispersarse o emulsionarse en agua. El polímero dispersable en agua es de naturaleza catiónica, es decir, el polímero contendrá grupos funcionales catiónicos para conferir una carga positiva.
- 35 Los ejemplos de tales resinas formadoras de película catiónicas incluyen resinas que contienen grupos sal de amina, tales como los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias, tales como aquellas descritas en las patentes estadounidenses n.º 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338; y 3.947.339. A menudo, estas resinas que contienen grupos sal de amina se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede estar completamente bloqueado, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 3.984.299, o el isocianato se puede bloquear parcialmente y reaccionar con la cadena principal de resina, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 3.947.338. Asimismo, las composiciones de un componente, tal como se describen en la patente estadounidense n.º 4.134.866 y DE-OS n.º 2.707.405, se pueden usar como resina formadora de película. Además de los productos de reacción de epoxi-amina, las resinas formadoras de película también se pueden seleccionar de resinas acrílicas catiónicas, tales como aquellas descritas en las patentes estadounidenses n.º 3.455.806 y 3.928.157.
- 45 Además de las resinas que contienen grupos sal de amina, también se pueden emplear resinas que contienen grupos sal de amonio cuaternario, tales como aquellos formados a partir de la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria, tal como se describe en las patentes estadounidenses n.º 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Los ejemplos de otras resinas catiónicas son las resinas que contienen grupos sal de sulfonio ternario y las resinas que contienen grupos sal de fosfonio cuaternario, tales como aquellas descritas en las patentes estadounidenses n.º 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Asimismo, las resinas formadoras de película que curan a través de transesterificación, tal como se describe en la solicitud europea n.º 12463, se puede usar. Además, las composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 4,134,932, se pueden usar.
- 55 En determinadas realizaciones, la resina electrodepositable catiónica que contiene hidrógeno activo está presente en la composición electrodepositable en una cantidad del 1 al 60 por ciento en peso, tal como del 5 al 25 por ciento en peso, basado en el peso total del baño de electrodeposición.
- 60 Los agentes de curado de poliisocianato se utilizan normalmente junto con la resina electrodepositable catiónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían del 5 por ciento al 60 por ciento en peso, tales como del 20 por ciento al 50 por ciento en peso, basándose los porcentajes en el peso total de los sólidos de resina de la composición electrodepositable.
- 65 Las composiciones electrodepositables descritas en el presente documento están en forma de una dispersión acuosa. Se cree que el término "dispersión" es un sistema resinoso transparente, translúcido u opaco en dos fases

en el que la resina está en la fase dispersa y el agua está en la fase continua. El tamaño de partícula promedio de la fase resinosa es, en general, menor de 1,0 y normalmente menor de 0,5 micrómetros, a menudo menor de 0,15 micrómetros.

- 5 La concentración de la fase resinosa en el medio acuoso es a menudo de al menos el 1 por ciento en peso, tal como del 2 al 60 por ciento en peso, basada en el peso total de la dispersión acuosa. Cuando tales composiciones están en forma de concentrados de resina, estos, en general, tienen un contenido de sólidos de resina del 20 al 60 por ciento en peso, basado en el peso de la dispersión acuosa.
- 10 Después de la deposición, el recubrimiento a menudo se calienta para curar la composición depositada. La operación de calentamiento o curado a menudo se lleva a cabo 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 determinadas realizaciones, el espesor de la película resultante es de 10 a 50 micrómetros.
- 15 Los siguientes ejemplos que ilustran la invención no se deben considerar como limitantes de la invención a lo detallado. Todas las partes y los porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son en peso, a menos que se indique de otro modo.
- 20 Solo los siguientes ejemplos, en los que la composición para el sometimiento a tratamiento de un sustrato de metal que comprende (a) un ion metálico del Grupo IV(b), (b) un ion cobre, (c) un ion fluoruro, (d) un ácido organofosfónico y (e) un vehículo, en donde (a) se deriva de un compuesto de circonio, titanio o hafnio o mezclas de los mismos, en donde (b) está presente en la composición en cantidades de 5 a 40 ppm basadas en el cobre elemental y en el peso total de la composición, en donde (d) es un ácido monofosfónico, en donde el vehículo (e) es un medio acuoso y en donde la composición tiene un pH entre 3 y 7 se ha usado, han de considerarse como "de acuerdo con la invención".
- 25 Las otras composiciones muestran alternativas que no se encuentran en la invención reivindicada.

### Ejemplos

- 30 Tal como se define en el presente documento, la capacidad de una composición de recubrimiento electrodepositable para recubrir rebajes interiores de un sustrato, a una temperatura y tensión dados, se denomina "poder de deposición". Un "poder de deposición" más alto significa que la composición de recubrimiento electrodepositable se "deposita" más en los rebajes de un sustrato rebajado. Por lo tanto, un poder más alto es sinónimo de una mayor cobertura de superficie sobre áreas rebajadas de difícil acceso de un sustrato.
- 35 El poder de deposición se evaluó de acuerdo con el "Método de la Caja Nagoya", tal como se muestra en las FIG. 1 y 2. La Caja 10 Nagoya tiene 4 placas 1, 2, 3 y 4 de metal paralelas que tienen dimensiones de 6,9 cm (a) x 15,2 cm (l) con una distancia de 20 mm entre las mismas con la parte inferior y los lados sellados. Los orificios pasantes 5 de 1,6 cm de diámetro están centrados a 5 cm del borde inferior de las placas 1, 2 y 3, pero no 4, de metal.
- 40 La caja 10 se sumergió en un recipiente 20 de recubrimiento por electrodeposición lleno con un material de recubrimiento por electrodeposición catódica. En este caso, el material de recubrimiento por electrodeposición catódica fluye hacia la caja 10 solo desde cada orificio pasante 5.
- 45 Aunque se agita el material de recubrimiento por electrodeposición catódica, las placas 1 a 4 de metal están conectadas eléctricamente y se dispuso un contraelectrodo 21 a una distancia de 150 mm de la placa 1 de metal. Se aplica una tensión a las placas 1-4 de metal como electrodo negativo y al contraelectrodo 21 como electrodo positivo para realizar un recubrimiento por electrodeposición catódica.
- 50 La caja 10 se sumergió en una composición electrodepositable (ED 7000Z a través de PPG Industries) calentada hasta 32 °C, que se agitó magnéticamente. Cada panel sirvió como cátodo que estaba conectado eléctricamente a un contraelectrodo separado 150 mm del primer panel. Se aplicó tensión a los paneles durante un tiempo en el que se impuso una rampa inicial de 30 s para alcanzar la tensión máxima. La tensión máxima aplicada se determinó como el valor que daría como resultado la formación de un recubrimiento electrodepositado sobre una cara A que tenía un espesor de 20 micrómetros después de 180 segundos. En experimentos posteriores, la duración del tiempo en que se aplicó la tensión máxima se determinó mediante el control del recubrimiento que se desarrolló sobre la cara G. En estos experimentos, se aplicó tensión en una escala de tiempo que daría como resultado la formación de un recubrimiento electrodepositado sobre la cara G que tenía un espesor de 20 micrómetros con una cobertura completa de la cara del panel y un espesor uniforme.
- 55
- 60 Los paneles recubiertos se enjuagaron por completo en agua desionizada y se colocaron en un horno eléctrico calentado hasta 175 °C durante 25 minutos. El espesor y la uniformidad del recubrimiento sobre cada cara del panel se evaluaron en 4 regiones posicionadas en ángulos rectos separados 1 mm del orificio central en los paneles 1, 2 y 3. Estas localizaciones también se examinaron en la cara del panel 4 que no contenía un orificio. Con el fin de analizar el poder de deposición de la composición electrodepositable sobre diferentes superficies sometidas a tratamiento previo, el espesor de película sobre la cara G se dividió por el espesor de película sobre la cara A. El cambio en cuanto al poder de deposición conferido mediante la adición de ácido organofosfónico al tratamiento
- 65

previo se observó mediante la normalización del poder de deposición de la superficie sometida a tratamiento previo de control que no contenía ácido organofosfónico a "0".

5 En cuanto al ensayo, se prepararon varias composiciones de tratamiento con diversos ácidos organofosfónicos y un control sin ácidos organofosfónicos. Las composiciones que comprenden ácido butil fosfónico, ácido etil fosfónico, ácido vinil fosfónico o ácido hexil fosfónico son de acuerdo con la invención, las composiciones restantes representan ejemplos de referencia.

10 La composición de tratamiento tenía la siguiente formulación básica: 175 ppm de Zr, 20 ppm de Cu, pH 4,6-4,7 y 70-75 ppm de fluoruro libre. Cada baño de tratamiento previo se preparó de la siguiente manera. En un cubo limpio de 18,9 l (5 galones), se añadieron 16,9 g de ácido fluorocircónico (45 % en peso en agua, PPG Industries), 20,0 g de solución de nitrato de cobre (2 % en peso de Cu en agua desionizada (DI)) y 10,0 g de Chemfos AFL (PPG Industries). Cuando procedía, el ácido fosfónico se añadía después al baño de tratamiento previo para dar el nivel adecuado de fósforo elemental. El baño se llevó hasta un pH de 4,6-4,7 con tampón de Chemfil, que es un material alcalino disponible a través de PPG Industries. En cuanto al DEQUEST 2010, solo se añadieron 1,1 g de Chemfos AFL en lugar de 10,0 g. En cuanto al ácido hexilfosfónico, se midió que el fluoruro libre era de 95-100 ppm en lugar de las esperadas 70-75 ppm.

20 En la formulación básica, se añadieron los siguientes ácidos organofosfónicos en las siguientes cantidades expresadas como partes por millón (ppm) basadas en fósforo elemental.

| Control   | Sin ácido organofosfónico añadido |
|---|-----------------------------------|
| Ácido butil fosfónico                               | 7,5 ppm                           |
| Ácido butil fosfónico                               | 15,0 ppm                          |
| Ácido butil fosfónico                               | 30,0 ppm                          |
| Ácido butil fosfónico                               | 45,0 ppm                          |
| Ácido fosfórico                                     | 30 ppm                            |
| Ácido etil fosfónico                                | 30 ppm                            |
| Ácido vinil fosfónico                               | 30 ppm                            |
| Ácido hexil fosfónico                               | 30 ppm                            |
| Fosfato de dibutilo                                 | 30 ppm                            |
| DEQUEST 2010 <sup>1</sup>                           | 30 ppm                            |
| <sup>1</sup> ácido hidroxietilidin-1,1-difosfónico. |                                   |

25 Los paneles 1, 2, 3 y 4 de acero laminados en frío, tal como se muestran en la FIG. 2, se sometieron a tratamiento con las composiciones anteriores de la siguiente manera. Los paneles de acero laminados en frío se obtuvieron a través de ACT (Artículo n.º 26920, sin pulir, solo cortados, 150x70 mm). Los paneles 1, 2, 3 y 4 se desengrasaron durante dos minutos a 49 °C (120 °F) en un tanque de pulverización. El limpiador alcalino estaba compuesto del 1,25 % en peso de Chemkleen 2010LP (PPG Industries) y el 0,13 % en peso de Chemkleen 181ALP (PPG Industries) en agua DI. Después del desengrasado, los paneles se sumergieron en agua DI durante 30 segundos, seguido de un enjuague por pulverización con DI de 30 segundos. Después del enjuague, los paneles se sumergieron en el baño de tratamiento previo de Zr durante dos minutos a 27 °C (80 °F). Después, se enjuagaron por pulverización los paneles con agua DI durante 30 segundos y se secaron con aire caliente durante cinco minutos a 54 °C (130 °F).

35 Los paneles sometidos a tratamiento se sometieron a ensayo después para determinar el poder de deposición, tal como se ha descrito anteriormente. Los resultados se indican en la Tabla I, a continuación.

40 También se evaluaron los paneles sometidos a tratamiento preparados tal como se ha descrito anteriormente, pero en los que los paneles se sometieron a tratamiento previo con un enjuague de circonio. La composición de tratamiento previo de enjuague de circonio se preparó de la siguiente manera: 200 ppm de Zr, 155 ppm de fluoruro libre, pH 3,48. En un tanque de pulverización, se añadieron 19,96 g de ácido fluorocircónico, seguido de 30,0 g de Chemfos AFL. La solución se neutralizó con tampón de Chemfil hasta un pH de 3,48.

45 Los paneles 1, 2, 3 y 4 de acero laminados en frío se sometieron a tratamiento previo de la misma manera que cuando no se aplicó enjuague de Zr. Sin embargo, la etapa de enjuague de circonio se aplicó durante un minuto a 24 °C (75 °F) entre la fase de enjuague por pulverización de DI y la fase de tratamiento previo de Zr de inmersión.

Todos los paneles que se sometieron a tratamiento previo se analizaron mediante XRF para comprender la composición de recubrimiento. Mediante el uso de un espectrofotómetro Axios Max-Advance de fluorescencia de rayos X (XRF en inglés) (PANalytical, Almelo, Países Bajos), el porcentaje en peso de circonio, cobre y fósforo se podría determinar en cada combinación de tratamiento previo. Los resultados se indican en la tabla, a continuación.

5

| Enjuague de Zr | Aditivo, ppm de fósforo elemental | % en peso de circonio | % en peso de cobre | % en peso de fósforo |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|
| No             | Control                           | 1,3                   | 3,9                | 0,007                |
| No             | Ácido butil fosfónico, 7,5        | 0,90                  | 4,1                | 0,067                |
| No             | Ácido butil fosfónico, 15         | 0,63                  | 4,3                | 0,090                |
| No             | Ácido butil fosfónico, 30         | 0,37                  | 4,8                | 0,097                |
| No             | Ácido butil fosfónico, 45         | 0,3                   | 4,8                | 0,11                 |
| No             | Ácido fosfórico, 30               | 0,58                  | 3,5                | 0,34                 |
| No             | Ácido etil fosfónico, 30          | 0,35                  | 4,1                | 0,064                |
| No             | Ácido vinil fosfónico, 30         | 0,35                  | 3,5                | 0,067                |
| No             | Ácido hexil fosfónico, 30         | 0,56                  | 4,7                | 0,063                |
| No             | Fosfato de dibutilo, 30           | 1,4                   | 4,8                | 0,009                |
| No             | DEQUEST 2010, 30                  | 1,2                   | 3,3                | 0,16                 |
| Sí             | Control                           | 1,8                   | 6,2                | 0,010                |
| Sí             | Ácido butil fosfónico, 7,5        | 1,3                   | 4,7                | 0,085                |
| Sí             | Ácido butil fosfónico, 15         | 0,92                  | 5,1                | 0,11                 |
| Sí             | Ácido butil fosfónico, 30         | 0,63                  | 5,2                | 0,12                 |
| Sí             | Ácido butil fosfónico, 45         | 0,60                  | 5,7                | 0,15                 |
| Sí             | Ácido fosfórico, 30               | 0,74                  | 5,1                | 0,42                 |
| Sí             | Ácido etil fosfónico, 30          | 0,75                  | 6,1                | 0,12                 |
| Sí             | Ácido vinil fosfónico, 30         | 0,66                  | 5,6                | 0,11                 |
| Sí             | Ácido hexil fosfónico, 30         | 1,2                   | 5,9                | 0,047                |
| Sí             | Fosfato de dibutilo, 30           | 1,7                   | 5,2                | 0,019                |
| Sí             | DEQUEST 2010, 30                  | 1,4                   | 5,0                | 0,22                 |

Los resultados del poder de deposición en estos paneles de metal también se indican en la Tabla I, a continuación. Con fines de comparación, el panel sometido a tratamiento de control que no contenía aditivo sin o con un enjuague previo de Zr se usó para normalizar a "0" en cada conjunto de datos en los que se incorporaron aditivos en el tratamiento previo de control que se aplicó sin o con un enjuague previo de Zr. Esto determinó si la incorporación del aditivo daba como resultado una mejora significativa sobre el panel de control. Los valores positivos indican un poder de deposición aumentado y una mejora sobre el control.

10

Tabla I

| <b>Evaluación del poder de deposición</b>  |                                   |                         |                                     |
|--|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Las composiciones que comprenden ácido butil fosfónico, ácido etil fosfónico, ácido vinil fosfónico o ácido hexil fosfónico son de acuerdo con la invención, las composiciones restantes representan ejemplos de referencia. |                                   |                         |                                     |
| Enjuague de Zr   | Aditivo, ppm de fósforo elemental | Poder de deposición (%) | Poder de deposición normalizado (%) |
| No   | Control                           | 52                      | 0                                   |
| No   | Ácido butil fosfónico, 7,5        | 80                      | 54                                  |
| No   | Ácido butil fosfónico, 15         | 72                      | 37                                  |

(continuación)

| <b>Evaluación del poder de deposición</b>  |                                   |                         |                                     |
|--|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|
| Las composiciones que comprenden ácido butil fosfónico, ácido etil fosfónico, ácido vinil fosfónico o ácido hexil fosfónico son de acuerdo con la invención, las composiciones restantes representan ejemplos de referencia. |                                   |                         |                                     |
| Enjuague de Zr   | Aditivo, ppm de fósforo elemental | Poder de deposición (%) | Poder de deposición normalizado (%) |
| No   | Ácido butil fosfónico, 30         | 80                      | 53                                  |
| No   | Ácido butil fosfónico, 45         | 83                      | 59                                  |
| No   | Ácido fosfórico, 30               | 73                      | 41                                  |
| No   | Ácido etil fosfónico, 30          | 73                      | 39                                  |
| No   | Ácido vinil fosfónico, 30         | 74                      | 41                                  |
| No   | Ácido hexil fosfónico, 30         | 60                      | 16                                  |
| No   | Fosfato de dibutilo, 30           | 52                      | -1                                  |
| No   | DEQUEST 2010, 30                  | 65                      | 24                                  |
| Sí   | Control                           | 64                      | 0                                   |
| Sí   | Ácido butil fosfónico, 7,5        | 68                      | 7                                   |
| Sí   | Ácido butil fosfónico, 15         | 68                      | 6                                   |
| Sí   | Ácido butil fosfónico, 30         | 74                      | 17                                  |
| Sí   | Ácido butil fosfónico, 45         | 81                      | 28                                  |
| Sí   | Ácido fosfórico, 30               | 66                      | 4                                   |
| Sí   | Ácido etil fosfónico, 30          | 74                      | 16                                  |
| Sí   | Ácido vinil fosfónico, 30         | 69                      | 8                                   |
| Sí   | Ácido hexil fosfónico, 30         | 77                      | 22                                  |
| Sí   | Fosfato de dibutilo, 30           | 59                      | -8                                  |
| Sí   | DEQUEST 2010, 30                  | 73                      | 14                                  |

- 5 Tal como se apreciará en la descripción anterior, la presente invención se dirige a una composición para el sometimiento a tratamiento de un sustrato de metal que comprende (a) un ion metálico del Grupo IV(b), (b) un ion cobre, (c) un ion fluoruro, (d) un ácido organofosfónico y (e) un vehículo, en donde (a) se deriva de un compuesto de circonio, titanio o hafnio o mezclas de los mismos, en donde (b) está presente en la composición en cantidades de 5 a 40 ppm basadas en el cobre elemental y en el peso total de la composición, en donde (d) es un ácido monofosfónico, en donde el vehículo (e) es un medio acuoso y en donde la composición tiene un pH entre 3 y 7, y a
- 10 los métodos para el recubrimiento de un sustrato de metal que comprenden: (a) poner en contacto el sustrato de metal con un ion metálico del Grupo IV(b), (b) poner en contacto el sustrato con la composición de tratamiento anterior y (c) depositar electroforéticamente una composición de recubrimiento electrodepositable catiónico sobre el sustrato.
- 15 Las tres Etapas (a), (b) y (c) se realizan, normalmente, de forma secuencial sin ninguna etapa o proceso intermedios. En determinadas otras realizaciones, se pueden producir una o más etapas o procesos intermedios entre cualquiera de las Etapas (a), (b) y/o (c).

## REIVINDICACIONES

1. Una composición para tratar un sustrato de metal que comprende:

- 5 (a) un ion metálico del Grupo IV(b),  
 (b) un ion cobre,  
 (c) un ion fluoruro, y  
 (d) un ácido organofosfónico, y  
 (e) un vehículo,

10 en donde (a) se deriva de un compuesto de circonio, titanio o hafnio o mezclas de los mismos,  
 en donde (b) está presente en la composición en cantidades de 5 a 40 ppm basadas en el cobre elemental y en el  
 peso total de la composición,  
 en donde (d) es un ácido monofosfónico,  
 15 en donde (e) es un medio acuoso, y  
 en donde la composición tiene un pH de entre 3 y 7.

2. La composición de la reivindicación 1, en donde (a) se deriva de un compuesto de circonio o mezclas de  
 compuestos de circonio.

20 3. La composición de la reivindicación 1, en la que (c) se deriva del grupo que comprende HF, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, NaF y  
 NaHF<sub>2</sub>.

25 4. La composición de la reivindicación 1, en la que el grupo orgánico del ácido organofosfónico tiene 6 o menos  
 átomos de carbono.

5. La composición de la reivindicación 1, en la que el grupo orgánico del ácido organofosfónico tiene de 2 a 4 átomos  
 de carbono.

30 6. La composición de la reivindicación 1, en la que (a) está presente en la composición en cantidades de 50 a 300  
 partes por millón (ppm) basadas en el metal elemental y en el peso total de la composición.

7. La composición de la reivindicación 1, en la que (c) está presente en la composición en cantidades de 50 a  
 200 ppm basadas en el flúor elemental y en el peso total de la composición.

35 8. La composición de la reivindicación 1, en la que (d) está presente en la composición en cantidades de 15 a  
 50 ppm basadas en el fósforo elemental y en el peso total de la composición.

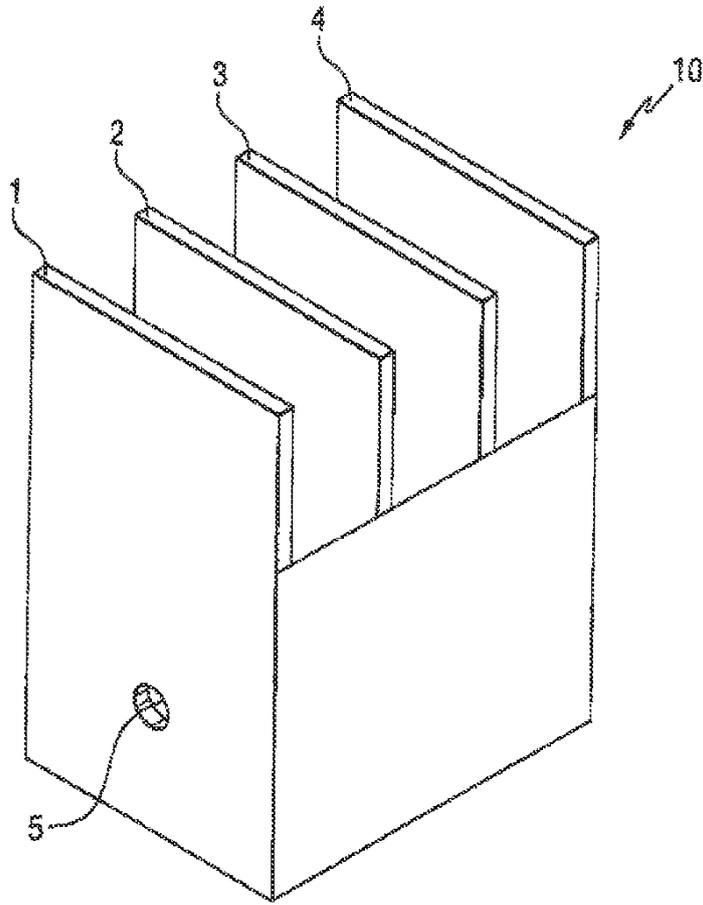
9. Un método para recubrir un sustrato de metal que comprende:

- 40 (a) tratar previamente el sustrato de metal con un ion metálico del Grupo IV(b), seguido de  
 (b) tratar el sustrato de (a) con una composición de acuerdo con la reivindicación 1:  
 (c) electrodepositar una composición electrodepositable catiónica sobre el sustrato de (b).

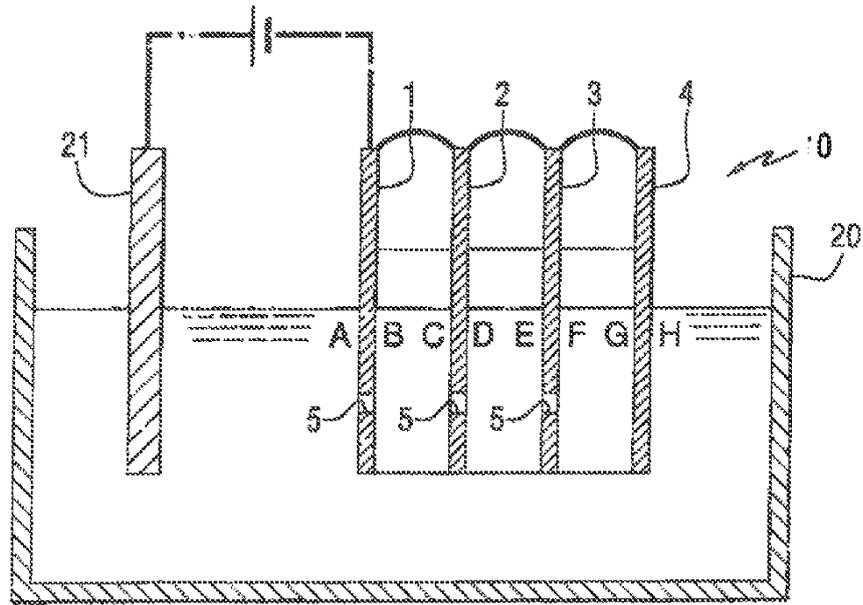
45 10. El método de la reivindicación 9, en el que el ion metálico del Grupo IV(b) de (a) se deriva de un compuesto de  
 circonio o de una mezcla de compuestos de circonio.

50 11. El método de la reivindicación 10, en el que el ion metálico del Grupo IV(b) de (a) está presente en una  
 composición acuosa en cantidades de 50 a 300 ppm basadas en el metal elemental del Grupo IV(b) y en el peso  
 total de la composición.

12. El método de la reivindicación 9, en donde la composición en la Etapa (b) se define como en cualquiera de las  
 reivindicaciones 2 y 4 - 8.



*FIG. 1*



*FIG. 2*