

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 262**

51 Int. Cl.:

C23C 22/34 (2006.01)
C23C 22/36 (2006.01)
C23C 22/44 (2006.01)
C23C 22/73 (2006.01)
C23C 22/83 (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2008** **PCT/US2008/071436**
87 Fecha y número de publicación internacional: **12.02.2009** **WO09020794**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2008** **E 08796763 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.12.2019** **EP 2188414**

54 Título: **Método para revestir un sustrato metálico**

30 Prioridad:

03.08.2007 US 833525

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
25.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MCMILLEN, MARK W. y
RAKIEWICZ, EDWARD F.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 769 262 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

Método para revestir un sustrato metálico

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de pretratamiento y métodos para revestir un sustrato metálico, incluyendo sustratos ferrosos, tales como acero laminado en frío y acero electrogalvanizado. La presente invención también se refiere a sustratos metálicos recubiertos.

10 Antecedentes

Es común el uso de revestimientos protectores sobre sustratos metálicos para mejorar la resistencia a la corrosión y la adhesión de la pintura. Las técnicas convencionales para revestir dichos sustratos incluyen técnicas que implican pretratar el sustrato metálico con un revestimiento de conversión de fosfato y enjuagues que contienen cromo. El uso de dichas composiciones que contienen fosfato y/o cromato, sin embargo, supone preocupaciones ambientales y de salud.

Como resultado, se han desarrollado composiciones de pretratamiento sin cromato y/o sin fosfato. Dichas composiciones se basan generalmente en mezclas químicas que de alguna manera reaccionan con la superficie del sustrato y se unen a ésta para formar una capa protectora. Por ejemplo, las composiciones de pretratamiento basadas en un compuesto de metal del grupo IIIB o IVB se han vuelto más frecuentes recientemente. Dichas composiciones a menudo contienen una fuente de flúor libre, es decir, flúor que está aislado en la composición de pretratamiento en oposición al flúor que está unido a otro elemento, tal como el metal del grupo IIIB o IVB. El flúor libre puede grabar la superficie del sustrato metálico, promoviendo así la deposición de un revestimiento de metal del grupo IIIB o IVB. No obstante, la capacidad de resistencia a la corrosión de estas composiciones de pretratamiento generalmente ha sido significativamente inferior a los pretratamientos convencionales que contienen fosfato y/o cromo.

Como resultado, sería deseable proporcionar métodos para tratar un sustrato metálico que supere al menos algunos de los inconvenientes descritos anteriormente de la técnica anterior, incluyendo los inconvenientes ambientales asociados con el uso de cromatos y/o fosfatos. Además, sería deseable proporcionar métodos para tratar el sustrato metálico que, en al menos algunos casos, imparte propiedades de resistencia a la corrosión que son equivalentes, o incluso superiores a, las propiedades de resistencia a la corrosión impartidas a través del uso de revestimientos de conversión de fosfato. También sería deseable proporcionar sustratos metálicos recubiertos relacionados.

El documento US 3.752.707 describe composiciones resistentes a la corrosión. El documento EP 0 337 075 A está dirigido a composiciones de tratamiento de superficie y baño de tratamiento de superficie para aluminio y aleaciones de aluminio. El documento EP 0 817 872 B se dirige a un proceso de fosfatación con una etapa de reenjuague metalífero. El documento WO 2006/062037 A describe composiciones para el tratamiento de superficies metálicas, tratamiento de líquido para tratamiento de superficies, método de tratamiento superficial, y material metálico tratado superficialmente. El documento WO 2008/075739 A está dirigido a fluidos de pretratamiento de superficie para que el metal se recubra por electrodeposición catiónica. El documento WO 2007/100017 A describe composiciones para el tratamiento de superficies metálicas, método de tratamiento de superficies metálicas, y un material metálico.

45 Sumario de la invención

La presente invención se dirige a un método para tratar un sustrato metálico que comprende poner en contacto el sustrato con una composición de pretratamiento que comprende: (a) un metal del grupo IIIB y/o IVB; (b) un metal electropositivo que es más electropositivo que el sustrato metálico; (c) flúor libre; (d) una sal de fluoruro metálico formada a partir de un metal que forma una sal de fluoruro que tiene una pK_{sp} de al menos 11; y (e) agua, en el que el nivel de flúor libre en la composición de pretratamiento aumentará con el tiempo a medida que el metal se pretrata con el mismo; y suministrar un compuesto que contiene metal a la composición de pretratamiento, en el que el metal que forma la sal de fluoruro de metal que tiene una pK_{sp} 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. La composición, en ciertas realizaciones, está sustancialmente libre de fosfato de metales pesados, tales como fosfato de cinc, y cromato.

En aún otros aspectos, la presente invención está dirigida al uso de un metal que forma una sal de fluoruro metálico que tiene una pK_{sp} de al menos 11 para mantener el nivel de flúor libre en una composición de pretratamiento como se describe en el presente documento para tratar un sustrato metálico a no menos de 0,1 ppm y no más de 300 ppm.

65 Descripción detallada de la invención

Para los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede suponer diferentes

variaciones alternativas y secuencias de etapas, salvo cuando se especifique expresamente otra cosa.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente determinados errores que son el resultado de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente lo contrario. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se afirme específicamente lo contrario, aunque "y/o" puede usarse explícitamente en determinados casos.

Como se ha mencionado previamente, ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a métodos para tratar un sustrato metálico. Los sustratos metálicos adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos que se usan a menudo en el ensamblaje de carrocerías de automóviles, piezas automotrices, y otros artículos, tales como piezas metálicas pequeñas, incluyendo sujeciones, es decir, tuercas, pernos, tornillos, pasadores, clavos, clips, botones y similares. Ejemplos específicos de sustratos metálicos adecuados incluyen, pero sin limitación, acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con metal de cinc, compuestos de cinc, o aleaciones de cinc, tal como acero electrolgalvanizado, acero galvanizado en caliente, acero galvanizado y recocido, y acero chapado con aleación de cinc. Además, se pueden utilizar aleaciones de aluminio, acero chapado en aluminio y sustratos de acero chapados con aleación de aluminio. Otros metales no ferrosos adecuados incluyen cobre y magnesio, así como aleaciones de estos materiales. Además, el sustrato metálico que está revestido por los métodos de la presente invención pueden ser un canto liso de un sustrato que, por el contrario, se trata y/o reviste sobre el resto de su superficie. El sustrato metálico recubierto de acuerdo con los métodos de la presente invención puede estar en forma de, por ejemplo, una lámina de metal o una pieza fabricada.

El sustrato a tratar de acuerdo con los métodos de la presente invención puede limpiarse primero para eliminar la grasa, suciedad u otra materia extraña. Esto a menudo se hace empleando limpiadores alcalinos suaves o fuertes, tales como los que están disponibles comercialmente y se usan convencionalmente en procesos de pretratamiento de metales. Los ejemplos de limpiadores alcalinos adecuados para su uso en la presente invención incluyen Chemkleen 163, Chemkleen 177, y Chemkleen 490MX, cada uno de los cuales están disponibles comercialmente en PPG Industries, Inc. Dichos limpiadores a menudo van seguidos y/o precedidos de un enjuague con agua.

Como se ha indicado previamente, ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a métodos que tratan un sustrato metálico que comprende poner en contacto el sustrato metálico con una composición de pretratamiento que comprende un metal del grupo IIIB y/o IVB. Como se usa en el presente documento, el término "composición de pretratamiento" se refiere a una composición que al entrar en contacto con el sustrato, reacciona con y altera químicamente la superficie del sustrato y se une a ella para formar una capa protectora.

A menudo, la composición de pretratamiento comprende un vehículo, a menudo un medio acuoso, de manera que la composición esté en forma de una solución o dispersión de un compuesto de metal del grupo IIIB o IVB en el vehículo. En estas realizaciones, la solución o dispersión puede ponerse en contacto con el sustrato mediante cualquiera de diversas técnicas conocidas, tales como inmersión o sumersión, pulverización, pulverización intermitente, inmersión seguida de pulverización, pulverización seguida de inmersión, cepillado o revestimiento con rodillo. En ciertas realizaciones, la solución o dispersión cuando se aplica al sustrato metálico está a una temperatura que varía de 60 a 150 °F (15 a 65 °C). El tiempo de contacto suele ser de 10 segundos a cinco minutos, tal como 30 segundos a 2 minutos.

Como se usa en el presente documento, el término "metal del grupo IIIB y/o IVB" se refiere a un elemento que está en el grupo IIIB o el grupo IVB de la tabla periódica CAS de los elementos como se muestra, por ejemplo, en el Handbook of Chemistry and Physics, 63ª edición (1983). Cuando sea aplicable, se puede usar el propio metal. En ciertas realizaciones, se usa un compuesto de metal del grupo IIIB y/o IVB. Como se usa en el presente documento, el término "compuesto de metal del grupo IIIB y/o IVB" se refiere a compuestos que incluyen al menos un elemento que está en el grupo IIIB o el grupo IVB de la Tabla Periódica de los Elementos CAS.

En ciertas realizaciones, el compuesto de metal del grupo IIIB y/o IVB utilizado en la composición de pretratamiento es un compuesto de circonio, titanio, hafnio, itrio, cerio, o una mezcla de los mismos. Los compuestos adecuados de circonio incluyen, pero sin limitación, ácido hexafluorocircónico, metal alcalino y sales de amonio de los mismos, carbonato de amonio y circonio, nitrato de circonio, carboxilatos de circonio e hidroxycarboxilatos de circonio, tal como ácido hidrofurocircónico, acetato de circonio, oxalato de circonio, glicolato de amonio y circonio, lactato de amonio y circonio, citrato de amonio y circonio, 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. Un compuesto adecuado de itrio incluye, pero sin limitación, nitrato de itrio. Un compuesto adecuado de cerio incluye, pero sin limitación, nitrato ceroso.

En ciertas realizaciones, el compuesto de metal del grupo IIIB y/o IVB está presente 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, el compuesto de metal del grupo IIIB y/o IVB está presente 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 grupo IIIB y/o IVB en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores enumerados, incluidos los valores mencionados.

La composición de pretratamiento también comprende un metal electropositivo. Como se usa en el presente documento, el término "metal electropositivo" se refiere a metales que son más electropositivos que el sustrato metálico. Esto significa que, a efectos de la presente invención, el término "metal electropositivo" abarca metales que se oxidan con menos facilidad que el metal del sustrato metálico que se está tratando. Como apreciarán los expertos en la técnica, la tendencia de un metal a oxidarse se llama potencial de oxidación, se expresa en voltios, y se mide en relación con un electrodo de hidrógeno estándar, que se asigna arbitrariamente a un potencial de oxidación de cero. El potencial de oxidación para varios elementos se expone en la tabla a continuación. Un elemento se oxida con menos facilidad que otro elemento si tiene un valor de tensión, E^* , en la siguiente tabla, es mayor que el elemento con el que se está comparando.

Elemento	Reacción de semicelda	Tensión, E^*
Potasio	$K^+ + e \rightarrow K$	-2,93
Calcio	$Ca^{2+} + 2e \rightarrow Ca$	-2,87
Sodio	$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,71
Magnesio	$Mg^{2+} + 2e \rightarrow Mg$	-2,37
Aluminio	$Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
Cinc	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	-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 enumerados anteriormente, tal como acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero recubierto con metal de cinc, compuestos de cinc, o aleaciones de cinc, acero galvanizado en caliente, acero galvanizado y recocido, acero chapado con aleación de cinc, aleaciones de aluminio, acero chapado en aluminio, acero chapado en aleación de aluminio, magnesio y aleaciones de magnesio, metales electropositivos adecuados para su inclusión en la composición de pretratamiento incluyen, por ejemplo, níquel, cobre, plata, y oro, así como mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, la fuente de metal electropositivo en la composición de pretratamiento es una sal metálica soluble en agua. En determinadas 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 sin limitación, cianuro de cobre, cianuro de cobre y potasio, sulfato de cobre, nitrato de cobre, pirofosfato de cobre, tiocianato de cobre, etilendiaminotetraacetato de disodio y cobre tetrahidrato, bromuro de cobre, óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloruro de cobre, fluoruro de cobre, gluconato de cobre, citrato de cobre, lauroil sarcosinato de cobre, formiato de cobre, acetato de cobre, propionato de cobre, butirato de cobre, lactato de cobre, oxalato de cobre, fitato de cobre, tartrato de cobre, malato de cobre, succinato de cobre, malonato de cobre, maleato de cobre, benzoato de cobre, salicilato de cobre, aspartato de cobre, glutamato de cobre, fumarato de cobre, glicerofosfato de cobre, clorofilina de sodio y 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 ácido glicólico, láctico, tartárico, málico y cítrico.

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

En ciertas realizaciones, el compuesto de cobre se añade como una sal compleja de cobre tal como $K_3Cu(CN)_4$ o Cu-EDTA, que puede estar presente de forma estable en la composición por sí solo, pero también es posible formar un complejo de cobre que puede estar presente de manera estable en la composición combinando un agente complejante con un compuesto que es difícilmente soluble por sí solo. Ejemplos de los mismos incluyen un complejo de cianuro de cobre formado por una combinación de CuCN y KCN o una combinación de CuSCN y KSCN o KCN, y un complejo de Cu-EDTA formado por una combinación de $CuSO_4$ y $EDTA \cdot 2Na$.

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

En ciertas realizaciones, el metal electropositivo, tal como cobre, está incluido 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). En ciertas realizaciones, el metal electropositivo se incluye en dichas 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 de metal electropositivo en la composición de pretratamiento puede variar entre cualquier combinación de los valores enumerados, incluidos los valores mencionados.

Las composiciones de pretratamiento de la presente invención también comprenden flúor libre. Como se apreciará, la fuente de flúor libre en las composiciones de pretratamiento de la presente invención puede variar. Por ejemplo, en algunos casos, el flúor libre puede derivar del compuesto de metal del grupo IIIB y/o IVB utilizado en la composición de pretratamiento, tal como es el caso, por ejemplo, con ácido hexafluorocircónico. A medida que el metal del grupo IIIB y/o IVB se deposita sobre el sustrato metálico durante el proceso de pretratamiento, el flúor en el ácido hexafluorocircónico se convertirá en flúor libre y, como se apreciará, el nivel de flúor libre en la composición de pretratamiento, si no se controla, aumentará con el tiempo a medida que el metal se trata previamente con la composición de pretratamiento de la presente invención.

Además, la fuente de flúor libre en las composiciones de pretratamiento de la presente invención puede incluir un compuesto distinto del compuesto de metal del grupo IIIB y/o IVB. Ejemplos no limitantes de dichas fuentes incluyen HF, NH_4F , NH_4HF_2 , NaF, y $NaHF_2$.

Como se usa en el presente documento, el término "flúor libre" se refiere a ión de flúor aislado y su concentración en las composiciones de pretratamiento de la presente invención puede determinarse midiendo una composición de pretratamiento por un medidor con un electrodo de iones de flúor. Los Ejemplos en el presente documento ilustran un método adecuado para determinar la concentración de flúor libre en una composición para los fines de la presente invención.

Las composiciones de pretratamiento de la presente invención también comprenden una sal de fluoruro metálico formada a partir de un metal que forma una sal de fluoruro que tiene una pK_{sp} de al menos 11, en algunos casos, al menos 15, o en aún otros casos, al menos 20. Como se apreciará, pK_{sp} se refiere al logaritmo inverso de la constante del producto de solubilidad para un compuesto. En la presente invención, se suministra un compuesto que contiene metal en el que el metal se selecciona de modo que forme una sal de fluoruro que tiene una pK_{sp} de al menos 11. A efectos de la presente invención, el valor de pK_{sp} para una sal de fluoruro de metal se refiere a los valores de pK_{sp} indicados en Lange's Handbook of Chemistry, 15ª Ed., McGraw-Hill, 1999, Tabla 8.6. En determinadas realizaciones de la presente invención, El metal que forma una sal de fluoruro que tiene una pK_{sp} de al menos 11 se selecciona de cerio (pK_{sp} de CeF_3 es 15,1), lantano (pK_{sp} de LaF_3 es 16,2), escandio (pK_{sp} de ScF_3 es 23,24), itrio (pK_{sp} de YF_3 es 20,06), o una mezcla de los mismos.

Además, en las composiciones de la presente invención, la cantidad del compuesto que contiene metal que se suministra para formar la sal de fluoruro que tiene una pK_{sp} de al menos 11 se selecciona de modo que el nivel de flúor libre en la composición no sea inferior a 0,1 ppm, en algunos casos, no menos de 20 ppm y no más de 300 ppm, en algunos casos no más de 100 ppm. Como se apreciará, y como se ha mencionado anteriormente, el nivel de flúor libre en las composiciones de pretratamiento de la presente invención aumentará con el tiempo a medida que el metal se pretrata con el mismo. En la presente invención, un compuesto que contiene metal como se ha descrito anteriormente se suministra a la composición de pretratamiento según sea necesario para mantener el nivel de flúor libre en no menos de 0,1 ppm y no más de 300 ppm en la composición de pretratamiento.

De acuerdo con la presente invención, la sal de fluoruro metálico formada a partir del metal que forma una sal de fluoruro que tiene una pK_{sp} de al menos 11 pueden eliminarse de la composición de la presente invención, ya sea relativamente de forma inmediata después de la formación de la misma o, si se elige, se puede permitir que la sal de

fluoruro permanezca en la composición durante un periodo de tiempo. Lo que es importante, a efectos de la presente invención, es que tal sal de fluoruro se forme y esté presente en la composición incluso aunque sea brevemente.

Como resultado, en determinadas realizaciones de la presente invención, se suministra un compuesto que contiene itrio a la composición de pretratamiento. En particular, una fuente de itrio añadida a la composición de pretratamiento de la presente invención conduce a la formación de compuestos de fluoruro de itrio, tal como YF_3 , a través de reacción con flúor libre en la composición. En ciertas realizaciones, la fuente de itrio en la composición de pretratamiento es una sal de itrio soluble en agua tal como acetato de itrio, cloruro de itrio, formiato de itrio, carbonato de itrio, sulfamato de itrio, lactato de itrio y nitrato de itrio. Cuando el itrio se va a añadir a la composición de pretratamiento como una solución acuosa, nitrato de itrio, un compuesto de itrio fácilmente disponible, es una fuente adecuada de itrio. Otros compuestos de itrio adecuados para su uso en las composiciones de pretratamiento de la presente invención son compuestos de itrio orgánicos e inorgánicos tales como óxido de itrio, bromuro de itrio, hidróxido de itrio, molibdato de itrio, sulfato de itrio, silicato de itrio, y oxalato de itrio. También se pueden usar complejos de organoitrio y metal de itrio. Un compuesto adecuado de cerio incluye, pero sin limitación, nitrato de cerio hexahidrato. Un compuesto adecuado de lantano incluye, pero sin limitación, nitrato de lantano hidrato.

Se ha descubierto que, seleccionando un compuesto que contiene metal que comprende un metal que forma una sal de fluoruro metálico que tiene una pK_{sp} de al menos 11, el compuesto que contiene metal es más eficiente para eliminar el flúor libre de la composición que los casos en los que se usa un compuesto que contiene metal que comprende un metal que forma una sal de fluoruro metálico que tiene una pK_{sp} de menos de 11, facilitando así el control del nivel de flúor libre en la composición. Además, tales como en realizaciones de la presente invención en las que se usa un compuesto que contiene itrio, el lodo resultante que contiene la sal de fluoruro de metal, YF_3 , se considera ambientalmente benigno ya que el itrio no se considera un metal pesado. Como resultado, las composiciones de la presente invención evitan los inconvenientes ambientales presentes en algunas composiciones de pretratamiento de metales de la técnica anterior.

En ciertas realizaciones, el pH de la composición de pretratamiento varía de 2,0 a 7,0, tal como de 3,5 a 5,5. El pH de la composición de pretratamiento se puede ajustar usando, por ejemplo, cualquier ácido o base que sea necesario. En ciertas realizaciones, el pH de la solución se mantiene a través de la inclusión de un material básico, incluyendo bases solubles en agua y/o dispersables en agua, tales como hidróxido de sodio, carbonato de sodio, hidróxido potásico, hidróxido de amonio, amoniaco, y/o aminas tales como trietilamina, metiletil amina, o mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende un aglutinante resinoso. Las resinas adecuadas incluyen productos de reacción de una o más alcanolaminas y un material epoxi-funcional que contiene al menos dos grupos epoxi, tales como los descritos en la Patente de Estados Unidos N.º 5.653.823. En algunos casos, dichas resinas contienen funcionalidad beta hidroxi éster, imida, o sulfuro, incorporada mediante el uso de ácido dimetilolpropiónico, ftalimida, o mercaptoglicerina como reactivo adicional en la preparación de la resina. Como alternativa, el producto de reacción es el diglicidil éter de bisfenol A (disponible comercialmente en Shell Chemical Company como EPON 880), ácido dimetilolpropiónico y dietanolamina en una relación molar de 0,6 a 5,0:0,05 a 5,5:1. Otros aglutinantes resinosos adecuados incluyen ácidos poliacrílicos solubles en agua y dispersables en agua como se describe en las Patentes de Estados Unidos N.º 3.912.548 y 5.328.525; resinas de fenol formaldehído como se describe en Patentes de Estados Unidos N.º 5.662.746; poliamidas solubles en agua tales como las descritas en el documento WO 95/33869; copolímeros de ácido maleico o acrílico con éter alílico como se describe en la solicitud de patente canadiense 2.087.352; y resinas solubles y dispersables en agua, incluidas resinas epoxídicas, aminoplastos, resinas de fenol-formaldehído, taninos, y polivinilfenoles como se analiza en la Patente de Estados Unidos N.º 5.449.415.

En estas realizaciones de la presente invención, el aglutinante resinoso está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad del 0,005 por ciento al 30 por ciento en peso, tal como del 0,5 al 3 por ciento en peso, basándose en el peso total de los ingredientes en la composición.

En otras realizaciones, sin embargo, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre, o, en algunos casos, completamente libre de cualquier aglutinante resinoso. Como se usa en el presente documento, la expresión "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento, significa que cualquier aglutinante resinoso está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad inferior al 0,005 por ciento en peso. Como se usa en el presente documento, el término "completamente libre" significa que no hay aglutinante resinoso en la composición de pretratamiento en absoluto.

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

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

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende un acelerador de reacción, tales como iones nitrito, iones nitrato, compuestos que contienen grupos nitro, sulfato de hidroxilamina, iones persulfato, iones sulfito, iones de hiposulfito, peróxidos, iones de hierro (III), compuestos de hierro y ácido cítrico, iones bromato, iones perclorinato, iones clorato, iones 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 [0032] a [0041].

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento también comprende una carga, tal como una carga silíceas. Ejemplos no limitativos de cargas adecuadas incluyen sílice, mica, montmorillonita, caolinita, amianto, talco, tierra de diatomeas, vermiculita, zeolitas naturales y sintéticas, cemento, silicato de calcio, silicato de aluminio, silicato de sodio y aluminio, polisilicato de aluminio, geles de sílice de alúmina, y partículas de vidrio. Además de las cargas silíceas, también se pueden emplear otras cargas finamente divididas en partículas sustancialmente insolubles en agua. Ejemplos de dichas cargas opcionales incluyen negro de carbón, carbón vegetal, grafito, óxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cobre, óxido de cinc, óxido de antimonio, circonia, magnesita, alúmina, disulfuro de molibdeno, sulfuro de cinc, sulfato de bario, sulfato de estroncio, carbonato de calcio, y carbonato de magnesio.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento comprende iones fosfato. En ciertas realizaciones, los iones fosfato están presentes en una cantidad de 10 a 500 ppm de iones fosfato, tal como 25 a 200 ppm de iones fosfato. Fuentes de iones fosfato a modo de ejemplo incluyen H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , y/o $(NH_4)_2HPO_4$. En ciertas realizaciones, sin embargo, la composición de pretratamiento de la presente invención está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de ión fosfato. Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de ión fosfato en la composición de pretratamiento, significa que el ión fosfato está presente en la composición en una cantidad inferior a 10 ppm. Como se usa en el presente documento, el término "completamente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de iones fosfato, significa que no hay en absoluto iones fosfato en la composición.

En ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente o, en algunos casos, completamente libre de cromato y/o fosfato de metales pesados, tal como fosfato de cinc. Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente libre", cuando se usa en referencia a la ausencia de cromato y/o fosfato de metales pesados en la composición de pretratamiento, significa que estas sustancias no están presentes en la composición hasta el punto de causar una carga para el medio ambiente. Es decir, no se utilizan sustancialmente y la formación de lodos, tal como fosfato de cinc, formado en el caso de usar un agente de tratamiento a base de fosfato de cinc, se elimina. Como se usa en el presente documento, el término "completamente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de un fosfato y/o cromato de metal pesado, significa que no hay fosfato y/o cromato de metales pesados en la composición.

Además, en ciertas realizaciones, la composición de pretratamiento está sustancialmente libre, o, en algunos casos, completamente libre de cualquier material orgánico. Como se usa en el presente documento, la expresión "sustancialmente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de materiales orgánicos en la composición, significa que cualquier material orgánico está presente en la composición, si acaso, como impureza accidental. En otras palabras, la presencia de cualquier material orgánico no afecta a las propiedades de la composición. Como se usa en el presente documento, el término "completamente libre", cuando se usa con referencia a la ausencia de material orgánico, significa que no hay material orgánico en la composición en absoluto.

En ciertas realizaciones, la cobertura de película del residuo de la composición de revestimiento de pretratamiento generalmente varía de 1 a 1000 miligramos por metro cuadrado (mg/m^2), tal como 10 a 400 mg/m^2 . El espesor del revestimiento de pretratamiento puede variar, pero en general es muy delgado, a menudo con un espesor 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.

Tras el contacto con la solución de pretratamiento, el sustrato puede enjuagarse con agua y secarse.

En ciertas realizaciones de los métodos de la presente invención, después de que el sustrato se pone en contacto con la composición de pretratamiento, después se pone en contacto con una composición de revestimiento que comprende una resina de formulación de película. Se puede usar cualquier técnica adecuada para poner en contacto el sustrato con dicha composición de revestimiento, incluyendo, por ejemplo, cepillado, inmersión, revestimiento de flujo, pulverización y similares. En ciertas realizaciones, sin embargo, como se describe con mayor detalle a continuación, tal contacto comprende una etapa de electrorevestimiento en la que una composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico por electrodeposición.

Como se usa en el presente documento, la expresión "resina de formación de película" se refiere a resinas que pueden formar una película continua auto-portante sobre al menos una superficie horizontal de un sustrato tras retirada de cualesquiera diluyentes o vehículos presentes en la composición o tras el curado a temperatura ambiente.

o temperatura elevada. Las resinas de formación de película convencionales que pueden usarse incluyen, sin limitación, las utilizadas en composiciones OEM de revestimiento para automoción, composiciones de revestimiento para reterminación en automoción, composiciones de revestimiento industriales, composiciones de revestimiento arquitectónicas, composiciones de revestimiento para bobinas y composiciones de revestimiento aeroespaciales, entre otros.

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina termoestable de formación de película. Como se usa en el presente documento, el término "termoestable" se refiere a resinas que "fraguan" de forma irreversible tras el curado o la reticulación, en el que las cadenas poliméricas de los componentes poliméricos se unen entre sí por medio de enlaces covalentes. Esta propiedad normalmente se asocia a una reacción de reticulación de los componentes de la composición, frecuentemente inducida, por ejemplo, por el calor o la radiación. Las reacciones de curado o reticulación también se pueden llevar a cabo en condiciones ambientales. Una vez curada o reticulada, la resina termoestable no se funde tras aplicación de calor y es insoluble en disolventes. En otras realizaciones, la composición de revestimiento comprende una resina de formación de película termoplástica. Como se usa en el presente documento, el término "termoplástico" se refiere a resinas que comprenden componentes poliméricos que no están unidos mediante enlaces covalentes y, de este modo, pueden experimentar flujo de líquido tras el calentamiento y son solubles en disolventes.

Como se ha indicado previamente, en ciertas realizaciones, el sustrato se pone en contacto con una composición de revestimiento que comprende una resina de formación de película mediante una etapa de electrorevestimiento en la que se deposita una composición electrodepositable sobre el sustrato metálico mediante electrodeposición. En el proceso de electrodeposición, el sustrato metálico a tratar, que sirve como electrodo, y un contraelectrodo conductor de electricidad se pone en contacto con una composición iónica electrodepositable. Al pasar una corriente eléctrica entre el electrodo y el contraelectrodo mientras están en contacto con la composición electrodepositable, una película adherente de la composición electrodepositable se depositará de manera sustancialmente continua sobre el sustrato metálico.

La electrodeposición usualmente se realiza 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 usualmente está entre 1,0 amperios y 15 amperios por pie cuadrado (10,8 a 161,5 amperios por metro 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 a menudo comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso en el que la fase resinosa comprende: (a) una resina electrodepositable iónica que contiene un grupo de hidrógeno activo, y (b) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos de hidrógeno activo de (a).

En ciertas realizaciones, las composiciones electrodepositables utilizadas en ciertas realizaciones de la presente invención contienen, como polímero de formación de película principal, una resina electrodepositable iónica, a menudo catiónica, que contiene hidrógeno activo. Se conoce una amplia diversidad de resinas de formación de película electrodepositables y se pueden usar 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 de naturaleza iónica, es decir, el polímero contendrá grupos funcionales aniónicos para impartir una carga negativa o, como se prefiere a menudo, grupos funcionales catiónicos para impartir una carga positiva.

Ejemplos de resinas de formación de película adecuadas para su uso en composiciones aniónicas electrodepositables son polímeros que contienen ácido carboxílico solubilizados en base, tal como el producto de reacción o aducto de un aceite de secado o un éster de ácido graso de semisecado con un ácido o anhídrido dicarboxílico; y el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido o anhídrido insaturado y cualquier material modificador insaturado adicional que se haga reaccionar adicionalmente con poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de hidroxialquil ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Aún otra resina de formación de película electrodepositable adecuada comprende un vehículo de alquidaminoplasto, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina de amina-aldehído. Otra composición de resina electrodepositable aniónica comprende ésteres mixtos de un poliol resinoso, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 3.749.657 en la col. 9, líneas 1 a 75 y la col. 10, líneas 1 a 13. También se pueden usar otros polímeros funcionales de ácido, tales como poliepóxido fosfatado o polímeros acrílicos fosfatados como se conoce por los expertos en la técnica.

Como se ha mencionado anteriormente, a menudo es deseable que la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo (a) sea catiónica y capaz de depositarse sobre un cátodo. Ejemplos de dichas resinas de formación de película catiónicas incluyen resinas que contienen grupos de sal de amina, tales como los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias, tales como los descritos en las Patentes de Estados Unidos N.º 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338; y 3.947.339. A menudo, Estas resinas que contienen grupos de sal de amina se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede

estar completamente bloqueado, como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 3.984.299, o el isocianato puede bloquearse parcialmente y reaccionar con el esqueleto de resina, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 3.947.338. Además, las composiciones de un componente como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 4.134.866 y DE-OS N.º 2.707.405 pueden usarse como la resina de formación de película.

5 Además de los productos de reacción de epoxi-amina, las resinas de formación de película también se pueden seleccionar entre resinas acrílicas catiónicas, tales como las descritas en las Patentes de Estados Unidos N.º 3.455.806 y 3.928.157.

10 Además de las resinas que contienen grupos de sal de amina, también se pueden emplear resinas que contienen grupos de sal de amonio cuaternario, tales como las formadas a partir de la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria como se describe en las Patentes de Estados Unidos N.º 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Ejemplos de otras resinas catiónicas son las resinas que contienen grupos de sales de sulfonio ternario y las resinas que contienen grupos de sales de fosfonio cuaternarias, tales como las descritas en las Patentes de Estados Unidos N.º 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Además, se pueden usar resinas de formación de película que se curan por transesterificación, tal como se describe en la Solicitud Europea N.º 12463. Además, pueden usarse composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 4.134.932.

20 En ciertas realizaciones, las resinas presentes en la composición electrodepositable son resinas cargadas positivamente que contienen grupos amina primaria y/o secundaria, tal como se describe en las Patentes de Estados Unidos N.º 3.663.389; 3.947.339; y 4.116.900. En la Patente de Estados Unidos N.º 3.947.339, un derivado de policetona de una poliamina, tal como dietilentriamina o trietil-enotetraamina, se hace reaccionar con un poliepóxido. Cuando el producto de reacción se neutraliza con ácido y se dispersa en agua, se generan grupos amina primaria libre. Además, se forman productos equivalentes cuando el poliepóxido reacciona con un exceso de poliaminas, 25 tales como dietilentriamina y trietilentetraamina, y el exceso de poliamina al vacío se separa de la mezcla de reacción, como se describe en Patentes de Estados Unidos N.º 3.663.389 y 4.116.900.

30 En ciertas realizaciones, la resina electrodepositable iónica 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, basándose en el peso total del baño de electrodeposición.

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

40 Las resinas de aminoplasto, que suelen ser el agente de curado preferido para la electrodeposición aniónica, son los productos de condensación de aminas o amidas con aldehídos. Ejemplos de amina o amidas adecuadas son melamina, benzoguanamina, urea y compuestos similares. Generalmente, el aldehído empleado es formaldehído, aunque los productos pueden estar hechos de otros aldehídos, tales como acetaldehído y furfural. Los productos de condensación contienen grupos metilol o grupos alquilol similares dependiendo del aldehído particular empleado. A menudo, estos grupos metilol se eterifican por reacción con un alcohol, tal como un alcohol monohidroxilado que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metanol, etanol, isopropanol, y n-butanol. Las resinas de aminoplasto están disponibles comercialmente en American Cyanamid Co. con la marca comercial CYMEL, y en 45 Monsanto Chemical Co. con la marca comercial RESIMENE.

50 Los agentes de curado de aminoplasto a menudo se utilizan junto con la resina electrodepositable aniónica que contiene hidrógeno activo en cantidades que varían del 5 por ciento al 60 por ciento en peso, tal como del 20 por ciento al 40 por ciento en peso, los porcentajes basados en el peso total de los sólidos de resina en la composición electrodepositable.

55 Como se indica, los poliisocianatos orgánicos bloqueados se usan a menudo como agente de curado en composiciones de electrodeposición catódica. Los poliisocianatos se pueden bloquear completamente como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 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 en reacción con el esqueleto del polímero como se describe en la Patente de Estados Unidos N.º 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 modo que el grupo isocianato bloqueado resultante sea estable a los hidrógenos activos a temperatura ambiente pero reactivo con los hidrógenos activos en el polímero de formación de película a temperaturas elevadas, generalmente entre 90 °C y 200 °C.

60 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, diisocianato de p-fenileno, tetrametileno y hexametilendiisocianatos, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato, diisocianato de isoforona, mezclas de fenil-metano- 65 4,4'-diisocianato y polimetilén polifenilisocianato. Se pueden usar poliisocianatos superiores, tales como triisocianatos. Un ejemplo incluirá trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato. También pueden usarse prepolímeros de

isocianato (I) con polioles tales como neopentilglicol y trimetilolpropano y con polioles poliméricos tales como polioprolactona dioles y trioles (relación equivalente de NCO/OH mayor de 1).

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

En ciertas realizaciones, la composición de revestimiento que comprende una resina de formación de película también comprende itrio. En ciertas realizaciones, el itrio está presente en dichas composiciones en una cantidad de 10 a 10.000 ppm, tal como no más de 5.000 ppm, y en algunos casos, no más de 1.000 ppm, del itrio total (medido como itrio elemental).

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

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

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

Las composiciones electrodepositables descritas en el presente documento a menudo se suministran como dos componentes: (1) una alimentación de resina transparente, que incluye generalmente la resina electrodepositable iónica que contiene hidrógeno activo, es decir, el polímero de formación de película principal, el agente de curado, y cualquier componente no pigmentado dispersable en agua adicional; y (2) una pasta de pigmento, que generalmente incluye uno o más colorantes (descritos a continuación), una resina de molienda dispersable en agua que puede ser igual o diferente del polímero de formación de la película principal, y opcionalmente, aditivos tales como auxiliares humectantes o dispersantes. Los componentes del baño de electrodeposición (1) y (2) se dispersan en un medio acuoso que comprende agua y, usualmente, disolventes coalescentes.

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

Además, puede incluirse un colorante y si se desea, diversos aditivos, tales como tensioactivos, agentes humectantes o catalizadores, en la composición de revestimiento que comprende una resina de formación de película. Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que transmite color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir a la composición en cualquier forma adecuada, tal como partículas separadas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes.

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

Los pigmentos y/o composiciones de pigmento de ejemplo incluyen, pero sin limitación, pigmento en bruto de

dioxazina y carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas colorantes), bencimidazolona, condensación, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolo pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbono y mezclas de los mismos. El término "pigmento" y la expresión "carga coloreada" se pueden usar indistintamente.

Los tintes de ejemplo incluyen, pero sin limitación, aquellos que son de base de disolvente y/o acuosa, tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Las tinturas de ejemplo incluyen, pero sin limitación, pigmentos dispersados en vehículos de base acuosa o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponibles de Accurate Dispersions, una división de Eastman Chemical, Inc.

Como se ha apreciado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero sin limitación, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersados y/o partículas de colorante 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 se pueden producir por medio de molienda de pigmentos orgánicos o inorgánicos de reserva con un medio de molienda que tiene un tamaño de partícula menor de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas de ejemplo y los métodos para la elaboración de las mismas se identifica en la Patente de Estados Unidos N.º 6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gas y atrición química (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina en la nanopartícula.

Las composiciones de efectos especiales de ejemplo que se pueden usar incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En ciertas realizaciones, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del revestimiento cambia cuando se observa el revestimiento desde diferentes ángulos. Las composiciones de efectos de color a modo de ejemplo se identifican en la Patente de Estados Unidos N.º 6.894.086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia sea resultado de un diferencial del índice de refracción con el material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones, se puede usar una composición fotosensible y/o una composición fotocrómica, que altera de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, pueden usarse. Las composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles se pueden activar mediante la exposición a radiación de una longitud de onda especificada. Cuando se excita la composición, se cambia la estructura molecular y la estructura alterada muestra un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la radiación, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En ciertas realizaciones, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y mostrar un color en un estado excitado. El cambio completo de color puede aparecer en milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Las composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles de ejemplo incluyen colorantes fotocrómicos.

En ciertas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocrómica puede asociarse a, y/o al menos estar parcialmente ligada a, tal como mediante un enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. Al contrario que algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocrómica asociada, y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, tienen una migración mínima fuera del revestimiento.

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

Después de la deposición, el revestimiento a menudo se calienta para curar la composición depositada. La

operación de calentamiento o curado 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 periodo de tiempo que varía de 10 a 60 minutos. En ciertas realizaciones, el espesor de la película resultante es de 10 a 50 micrómetros.

5 Las composiciones comprenden: (a) un metal del grupo IIIB y/o IVB; (b) un metal electropositivo; (c) de 0,1 a 300 partes por millón ("ppm") de flúor libre; (d) una sal de fluoruro metálico formada a partir de un metal que forma una sal de fluoruro que tiene una pK_{sp} de al menos 11; y (e) agua. La composición, en ciertas realizaciones, está sustancialmente libre de fosfato de metales pesados, tales como fosfato de cinc, y cromato.

10 Las composiciones están sustancialmente libres de iones fosfato y cromato.

Como se ha indicado a lo largo de la descripción anterior, los métodos de la presente invención no incluyen, en ciertas realizaciones, la deposición de un fosfato cristalino, tal como fosfato de cinc, o un cromato. Como resultado, se pueden evitar los inconvenientes ambientales asociados con dichos materiales. No obstante, se ha demostrado
15 que los métodos de la presente invención proporcionan sustratos recubiertos que son, en al menos algunos casos, resistentes a la corrosión a un nivel comparable a, en algunos casos incluso superior a, métodos en los que se usan dichos materiales. Este es un descubrimiento sorprendente e inesperado de la presente invención y satisface una necesidad desde hace mucho tiempo en la técnica.

20 Los siguientes ejemplos que ilustran la invención no deben considerarse como limitantes de la invención a lo detallado. Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son en peso, a no ser que se indique otra cosa.

Ejemplos

25 La concentración de iones fluoruro, incluyendo tanto fluoruro libre como total, puede medirse usando diversos métodos familiares para los expertos en la técnica. Con frecuencia, la concentración de iones fluoruro se mide usando un electrodo selectivo de iones ("ISE"), tal como el electrodo de combinación selectiva de iones fluoruro symphony® suministrado por VWR International o electrodos similares. El ISE de fluoruro se estandariza
30 sumergiendo el electrodo en soluciones de concentración conocida de fluoruro y registrando la lectura en milivoltios; después, trazando estas lecturas de milivoltios en un gráfico logarítmico. La lectura de milivoltios de una muestra desconocida se puede comparar entonces con este gráfico de calibración y se puede determinar la concentración de fluoruro. Como alternativa, el ISE de fluoruro se puede usar con un medidor que realizará los cálculos de calibración internamente y, por lo tanto, después de la calibración, la concentración de la muestra desconocida se puede leer
35 directamente.

El ión fluoruro es un ión negativo pequeño con una alta densidad de carga, por lo tanto, en una solución acuosa, frecuentemente se forma en complejos con iones metálicos que tienen una alta densidad de carga positiva, tal como circonio o titanio, o con ión de hidrógeno. Por lo tanto, los iones fluoruro en complejo no son medibles con el ISE de
40 fluoruro a menos que la solución en la que están presentes se mezcle con un tampón de ajuste de la fuerza iónica que libera los iones fluoruro de dichos complejos. En ese punto, los iones fluoruro son medibles por el ISE de fluoruro, y la medición se conoce como "fluoruro total". Una medición de fluoruro tomada sin usar tal reactivo se conoce como "fluoruro libre", ya que es solo el ión fluoruro no unido con ión hidrógeno o en complejos metálicos.

45 Para los fines de los siguientes Ejemplos, el fluoruro se midió como se indica a continuación: Los estándares de calibración se prepararon añadiendo 2 ml de cada una de las soluciones estándar que contenían, respectivamente, 100 ppm, 300 ppm y 1000 ppm de ión fluoruro, a 50 ml de un tampón de ajuste de la fuerza iónica compuesto por el 10 % en peso de citrato de sodio dihidrato (disponible en Aldrich Chemical, Milwaukee, WI) en agua desionizada. La lectura de milivoltios de cada uno de estos estándares se midió a continuación con un ISE de fluoruro y se usó para
50 construir una curva de calibración como se ha descrito anteriormente. Para valores totales de fluoruro, se mezclaron 2 ml de la solución desconocida con 50 ml del tampón de citrato de sodio, y la lectura de milivoltios del ISE de fluoruro de esta solución se comparó con la curva de calibración generada para determinar el fluoruro total. El fluoruro libre se determinó leyendo directamente los milivoltios de la solución de muestra y comparándolo con la curva de calibración, y después dividiendo este número por 26 (la división era necesaria, ya que los estándares se
55 diluyeron por un factor de 26 debido al tampón de ajuste de la fuerza iónica, y la muestra de fluoruro libre no).

Ejemplo 1

60 Se preparó un baño de pretratamiento de circonio de 12 l como se indica a continuación: 10,5 g de ácido hexafluorocircónico al 45 % (disponible comercialmente en Honeywell Specialty Chemicals, Morristown, NJ) y 17,57 g de una solución al 5 % p/p de nitrato de cobre hemipentahidrato (disponible comercialmente en Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ) se añadieron a aproximadamente 12 litros de agua corriente. La solución se neutralizó a pH 4,5 con tampón Chemfil (un agente tamponante alcalino suave disponible comercialmente en PPG Industries, Euclid, OH). El fluoruro libre se midió con un ISE como se ha descrito anteriormente y se obtuvo un valor de 22 ppm
65 de fluoruro libre.

Se procesó un panel de acero laminado en frío (CRS) limpio en esta solución a 26,6 °C (80 °F) durante dos minutos con mezcla moderada. El panel tenía un aspecto de color bronce con algo de iridiscencia azul y el espesor del revestimiento se midió usando un instrumento de fluorescencia de rayos X (XRF) portátil a aproximadamente 43 nm.

- 5 A la solución de pretratamiento de circonio, se le añadieron a continuación 16,8 g de Chemfos AFL (un aditivo de fluoruro libre de líquido disponible en PPG Industries, Euclid, OH). Esta adición causó que el pH descendiera ligeramente a 3,8. El pH de la solución se ajustó de nuevo a 4,5 con tampón Chemfil. El fluoruro libre se midió como previamente y se encontró que era de 170 ppm. Después, se procesó un panel CRS limpio a través de este baño de forma idéntica al panel anterior. Este panel tenía un aspecto de color bronce claro, y el espesor estimado del
10 revestimiento medido por XRF fue de 20 nm. La presencia del mayor nivel de fluoruro libre, por lo tanto, disminuyó el espesor del revestimiento en más del 50 %.

- En este momento, se añadieron 3,02 g de nitrato de itrio hexahidrato (disponible en Acros Organics, una subsidiaria de Fisher Scientific) a la solución de pretratamiento de circonio. Esto causó una ligera caída del pH a pH 4,3. Éste se
15 ajustó de nuevo a 4,5 con tampón Chemfil. El fluoruro libre se midió como anteriormente y se determinó que era de 115 ppm. Un panel CRS limpio procesado como anteriormente tenía un color bronce medio con algo de iridiscencia azul, y el espesor del revestimiento según se determinó por XRF era de aproximadamente 31 nm. El baño de pretratamiento estaba algo turbio, lo que indica presumiblemente la precipitación de compuestos de fluoruro de itrio.

- 20 Se añadieron 3,06 g más de nitrato de itrio hexahidrato al baño de pretratamiento de circonio, lo que hizo que el pH disminuyera ligeramente a 4,2. El pH se devolvió a 4,5 con la adición de tampón Chemfil. El fluoruro libre, medido como anteriormente, fue de 61 ppm, y el baño de pretratamiento tuvo precipitado adicional. Un panel CRS limpio procesado a través del baño de pretratamiento como anteriormente tenía un aspecto similar al panel anterior. El espesor del revestimiento se determinó a través de XRF como de aproximadamente 45 nm.

- 25 Se añadieron 2,98 g más de nitrato de itrio hexahidrato al baño de pretratamiento de circonio. El pH del baño disminuyó ligeramente a 4,2; se añadió suficiente tampón Chemfil para devolver el pH a 4,5. El fluoruro libre se midió como anteriormente y se encontró que era de 24 ppm, que estaba cerca del valor inicial. Se procesó un panel CRS limpio como se ha indicado anteriormente. El panel tenía un aspecto de color azul con cierta iridiscencia. El espesor
30 del revestimiento según se midió con XRF era de aproximadamente 61 nm.

Ejemplo 2

- Se preparó un baño de pretratamiento de circonio de 4 l como se indica a continuación: Se añadieron 3,5 g de ácido hexafluorocircónico al 45 % y 5,84 g de una solución al 5 % p/p de nitrato de cobre hemi-pentahidrato a
35 aproximadamente 4 litros de agua corriente, para dar una solución con 175 ppm de Zr y 20 ppm de Cu. La solución se neutralizó a pH 4,5 con tampón Chemfil. El fluoruro libre de esta solución se midió a 22 ppm. La temperatura de la solución fue de 27,8 °C (82 °F). Se extrajeron dos litros de esta solución y se usaron para pretratar un panel CRS limpio durante dos minutos. El panel tenía un aspecto de color bronce medio, y se encontró que el espesor del
40 revestimiento era de aproximadamente 28 nm usando el instrumento XRF portátil.

- A este baño de 2 litros se le añadieron 6 g de Chemfos AFL. El pH bajó ligeramente a 3,8. Se añadió gota a gota tampón Chemfil para devolver la solución a pH 4,5. El fluoruro libre que se midió ahora era de 320 ppm. Un panel CRS limpio procesado a través de este baño durante 2 minutos prácticamente no tenía pretratamiento visible;
45 usando XRF, el espesor se midió a 4 nm.

- A esta solución se le añadió nitrato de lantano hidrato (disponible comercialmente en Aldrich Chemical, Milwaukee, WI; 32 % de La). La solución, que había estado ligeramente turbia hasta este punto, se nubló al instante. El pH, que descendió a 3,3 tras la adición del nitrato de lantano, se ajustó de nuevo a 4,5 con tampón Chemfil. El fluoruro libre
50 se midió a 31 ppm. Un panel CRS limpio procesado a través de este baño durante dos minutos era de color bronce con iridiscencia azul, y tenía un espesor del revestimiento de 25 nm medido por XRF.

Ejemplo 3

- 55 La porción restante de dos litros del baño original de 4 l se usó para procesar un panel CRS limpio durante dos minutos. Este panel tenía un color bronce medio y se midió que el revestimiento de pretratamiento de circonio tenía un espesor de aproximadamente 27 nm. A este baño se le añadieron 6 g de Chemfos AFL. El pH cayó ligeramente a 3,7 y se ajustó de nuevo a 4,5 con la adición gota a gota de tampón Chemfil. El fluoruro libre de este baño ahora se midió a 316 ppm. Un panel CRS limpio procesado a través de este baño durante 2 minutos tuvo poco pretratamiento
60 visible; usando XRF, el espesor se midió a 5 nm.

- A esta solución se le añadió nitrato de cerio hexahidrato (disponible comercialmente en Alfa Aesar, Ward Hill, MA). La solución, que había estado ligeramente turbia hasta este punto, se nubló al instante. El pH, que disminuyó a 3,3 tras la adición del nitrato de cerio, se ajustó de nuevo a 4,5 con tampón Chemfil. El fluoruro libre se midió a 28 ppm.
65 Un panel CRS limpio procesado a través de este baño durante dos minutos era de color bronce con iridiscencia azul, y tenía un espesor del revestimiento de 29 nm medido por XRF.

REIVINDICACIONES

1. Un método para tratar un sustrato metálico, que comprende poner en contacto el sustrato con una composición de pretratamiento que comprende:

- (a) un metal de los grupos IIIB y/o IVB;
- (b) un metal electropositivo que es más electropositivo que el sustrato metálico;
- (c) flúor libre;
- (d) una sal de fluoruro metálico formada a partir de un metal que forma una sal de fluoruro que tiene una pK_{sp} de al menos 11;
- (e) agua;

en el que el nivel de flúor libre en la composición de pretratamiento aumentará con el tiempo a medida que el metal es pretratado con la misma; y suministrar un compuesto que contiene metal a la composición de pretratamiento, en donde el metal que forma la sal de fluoruro de metal que tiene una pK_{sp} 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.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el sustrato metálico comprende acero laminado en frío, acero laminado en caliente, acero galvanizado en caliente, acero galvanizado y recocido, y/o acero chapado con aleación de cinc.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el metal de los grupos IIIB y/o IVB comprende circonio o, en el que el metal de los grupos IIIB y/o IVB está presente en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 100 ppm de metal.

4. El método de la reivindicación 1, en el que el metal electropositivo comprende níquel, cobre, plata y/u oro o, en donde el metal electropositivo está incluido en la composición de pretratamiento en una cantidad de al menos 10 ppm de metal total medido como metal elemental.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el flúor libre se deriva del ácido hexafluorozircónico.

6. El método de la reivindicación 1, en el que la sal de fluoruro metálico formada a partir de un metal que forma una sal de fluoruro que tiene una pK_{sp} de al menos 11 comprende itrio, o en el que el metal que forma la sal de fluoruro metálico que tiene una pK_{sp} 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 100 ppm.

7. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento contiene menos de 10 ppm de iones fosfato.

8. El método de la reivindicación 1, en el que la composición de pretratamiento está completamente libre de cromato y/o fosfato de cinc.

9. El método de la reivindicación 1, que comprende además poner en contacto el sustrato con una composición de revestimiento que comprende una resina de formación de película, en donde el contacto comprende una etapa de electrorevestimiento en la que una composición electrodepositable se deposita sobre el sustrato metálico por electrodeposición.

10. El uso de un metal que forma una sal de fluoruro metálico que tiene una pK_{sp} de al menos 11 para mantener el nivel de flúor libre en una composición de pretratamiento como se define en las reivindicaciones 1 a 8 para tratar un sustrato metálico a no menos de 0,1 ppm y no más de 300 ppm.