

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ES	11	NUMERO	A I
	21	454.407	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		18-12-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 64.709
2 38101 Case
I-2224

40	PRIORIDADES:	42	FECHA	43	PAIS
31	NUMERO				
	642.694		22-12-75		E.U.A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25D		

54	TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIMIENTO GALVANICO CATODICO DE UN SUBSTRATO METALICO"	

71	SOLICITANTE (S)
SCM CORPORATION	

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	
200 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, Estados Unidos de America	

72	INVENTOR (ES)
James T.K. WOO y James M. Evans	

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ	

1 En la técnica de los revestimientos galváni-
cos, un revestimiento orgánico, es decir, un revesti-
miento que comprende un aglutinante orgánico resinoso
y que opcionalmente contiene otros componentes de reves-
5 timientos convencionales tales como pigmentos, extende-
dores, agentes de reticulación, agentes anti mildiu,
etc., se forma sobre una pieza de trabajo eléctricamen-
te conductora por electrodeposición a partir de una dis-
persión líquida (usualmente acuosa). A continuación de
10 la electrodeposición del material de revestimiento so-
bre el electrodo constituido por la pieza de trabajo,
dicha pieza de trabajo se retira del contacto con la
dispersión líquida de revestimiento galvánico, se enjua-
ga para eliminar porciones adherentes de dicha dispersión
15 líquida y, usualmente, se somete a una operación de cu-
rado para reticular la resina aglutinante electrodeposi-
tada a fin de convertir el revestimiento depositado so-
bre la pieza de trabajo en una película insoluble, dura,
adherente y protectora.

20 La dispersión líquida contiene una forma ioni-
zada de la resina aglutinante dispersada en el medio lí-
quido junto con los otros componentes del revestimien-
to a depositar y contiene también un ion opuesto solu-
ble en el medio de dispersión líquido. La resina ioni-
25 zada puede estar, o bien verdaderamente disuelta o sim-
plemente dispersada finamente como emulsión o como una
dispersión coloidal en el medio líquido de dispersión.
Se prefiere que el ion contrario esté verdaderamente
disuelto en el medio líquido de dispersión, ya que esto
30 conducirá a la máxima estabilidad de la dispersión de

1 la especie de resina ionizada. La pieza de trabajo eléctricamente conductora que ha de revestirse galvánicamente se conecta a través de un circuito externo adecuado que incluye una fuente de fuerza electromotriz de corriente continua con un contra-electrodo, y ambos, la
5 pieza de trabajo y el contra-electrodo se ponen en contacto con una masa de la dispersión líquida. Cuando la fuente de fuerza electromotriz en el circuito externo se excita a fin de cargar el electrodo constituido por la pieza de trabajo (con relación al contra-electrodo)
10 con una polaridad opuesta a la carga transportada por la resina aglutinante ionizada en la dispersión líquida, entonces dicha resina aglutinante ionizada emigrará electroforéticamente hacia el electrodo constituido por la pieza de trabajo y, si el voltaje es suficientemente grande, se electrodepositará sobre ella por neutralización eléctrica en la proximidad de la interfase pieza de trabajo-dispersión. Se ha encontrado que por selección adecuada de los materiales, los otros componentes
15 opcionales y no ionizados de la dispersión pueden ser transportados en el revestimiento así formado sobre el electrodo constituido por la pieza de trabajo.

En el revestimiento galvánico anódico, se confiere al electrodo constituido por la pieza de trabajo
25 una carga eléctrica positiva con relación al contra-electrodo, y la resina aglutinante contiene grupos ionizables capaces de formar aniones. Estos son la mayor parte de las veces grupos de ácidos carboxílicos y los mismos se ionizan por adición a la dispersión de una
30 base, tal como un álcali o una amina, soluble en el me-

1 dio de dispersión. En el revestimiento galvánico catódico,
co, el aglutinante resinoso contiene grupos capaces de
ionizarse para formar cationes y el grado de ionización
real de estos grupos en la dispersión se mejora por la
5 incorporación en la dispersión de material ionizable para
formar aniones solubles en el medio líquido. Ordinariamente,
los grupos ionizables contenidos en el aglutinante resinoso
son grupos amino, y el material ionizante es un ácido que
forma aniones solubles en agua.

10 La fuente de fuerza electromotriz en el circuito externo se
utiliza para cargar el electrodo constituido por la pieza de
trabajo como ánodo o como cátodo con relación al contra-
electrodo mientras ambos están en contacto con una masa de
la dispersión líquida. El aglutinante resinoso ionizado en
15 la dispersión es atraído electroforéticamente hacia el electrodo
constituido por la pieza de trabajo y depositado sobre el mismo
por neutralización eléctrica en la interfase electrodo-dispersión,
mientras que los iones contrarios son repelidos simultáneamente
20 por aquél, aunque es sabido que una pequeña proporción del ion
contrario o al menos de la especie química que genera el ion
contrario se deposita algunas veces sobre el electrodo
constituido por la pieza de trabajo, sin embargo. Otros
componentes de revestimientos convencionales pueden estar
25 presentes en la dispersión líquida y, si se seleccionan
adecuadamente, se depositarán junto con la forma eléctrica-
mente neutralizada de la resina ionizada sobre el electrodo
constituido por la pieza de trabajo para formar el revestimiento
30 sobre el mismo, aun cuando en la dispersión no se sa-

1 be que estos otros componentes opcionales lleven car-
gas. Los mecanismos por los cuales estos otros componen-
tes se depositan como parte del revestimiento no están
totalmente esclarecidos, pero en algunos casos tal co-
5 deposición puede producirse debido a que el componente
es soluble en la resina aglutinante ionizada que está
presente por sí misma como una segunda fase finamente
dispersada más bien que como una verdadera solución en
el medio acuoso. En otros casos, la resina aglutinante
10 ionizada puede estar unida por absorción al otro compo-
nente, confiriendo así capacidad de respuesta electro-
forética a una especie química que por lo demás no lle-
vará carga alguna.

15 Una gran diversidad de tipos de resina pueden
utilizarse como el componente aglutinante en las compo-
siciones de revestimientos galvánicos para deposición
anódica o catódica, con tal que aquéllas contengan un
número suficiente de grupos ionizables de la polaridad
apropiada, a saber grupos aniónicos para deposición a-
20 nódica y grupos catiónicos para deposición catódica a
fin de impartir un grado útil de movilidad electrofo-
rética.

25 El curado de los revestimientos orgánicos que
contienen aglutinantes resinosos que tienen hidrógenos
activos por reacción de reticulación inducida térmica-
mente con resinas aminoplásticas es bien conocido. Los
hidrógenos activos contenidos en la resina aglutinante
que ha de reticularse se proporcionan típicamente por
incorporación de grupos hidroxilo, carboxilo, o grupos
30 de amida primaria en dicha resina. En otros aspectos,

1 la composición de la resina aglutinante está casi exen-
ta de restricciones, en lo que se refiere a su curabili-
dad, con tal que pueda conseguirse una intimidad razona-
ble de mezclado con la resina aminoplástica. Así, el
5 curado con resinas aminoplásticas puede utilizarse en
una gran diversidad de composiciones de revestimiento
en las que la resina aglutinante puede seleccionarse de
entre una gran diversidad de composiciones sobre la ba-
se de su disponibilidad, coste, propiedades de aplica-
10 ción, y propiedades de comportamiento del revestimiento
curado final. Resinas típicas para uso en las composi-
ciones de revestimiento que han de curarse con resinas
aminoplásticas incluyen epóxidos, poliésteres, resinas
alquídicas (especialmente resinas alquídicas maleiniza-
15 das), resinas acrílicas con funcionalidad ácida o amí-
dica, y muchas otras.

Resinas aminoplásticas útiles para el curado
de revestimientos orgánicos por reticulación de las re-
sinas aglutinantes de tales revestimientos a fin de for-
20 mar materiales insolubles de peso molecular elevado que
tienen una gama extensa de propiedades, dependiendo del
tipo de aglutinante resinoso, el tipo de la resina ami-
noplástica, sus cantidades relativas, los restantes com-
ponentes de la composición de revestimiento, las condi-
25 ciones en las que se realiza el curado, etc., son bien
conocidas en la técnica de los revestimientos. Resinas
aminoplásticas típicas para tales propósitos se derivan
de aminas o amidas polifuncionales por reacción con
formaldehído. Entre las resinas aminoplásticas más im-
30 portantes utilizadas en la técnica de los revestimientos

1 orgánicos se encuentran productos de reacción de formal-
dehído con urea o con aminotriazinas, tales como melami-
na o benzoguanamina, y polímeros de peso molecular bajo
de aquéllas, y éteres de cualquiera de éstos con alca-
5 noles inferiores, especialmente metanol cuando se desea
mejorar la solubilidad en agua y butanol cuando se desea
suprimir la solubilidad en agua.

Si bien las condiciones de temperatura y tien-
po requeridas para el curado de cualquier composición
10 de revestimiento particular por reacción de un componen-
te de resina aminoplástica con un componente de resina
que tenga hidrógenos activos variarán algo dependiendo
de las estructuras químicas y concentraciones particula-
res implicadas, se reconoce generalmente que la incorpo-
15 ración de ácidos en tales composiciones tenderá a redu-
cir la temperatura y/o el tiempo requeridos para conse-
guir el curado en comparación con la misma composición
en ausencia de tales ácidos. En general, cuanto más fuer-
te sea el ácido, y mayor su concentración en el revesti-
20 miento, tanto mayor será la reducción en la temperatura
y/o el tiempo requeridos para el curado.

Se han utilizado resinas aminoplásticas para
curar revestimientos electrodepositados sobre un ánodo
a partir de una dispersión acuosa de la resina amino-
25 plástica y una forma aniónica de una resina aglutinante
que contiene hidrógenos activos. La dispersión de la re-
sina aniónica en el medio acuoso se estabiliza ordina-
riamente por la presencia de un catión soluble en agua
derivado de una base añadida, tal como una amina o un
30 álcali. Los aniones existentes en la resina en la dis-

1 persión acuosa son usualmente grupos carboxilo desproto-
nizados y se cree que los grupos de ácido carboxílico
se regeneran a partir de ellos por neutralización eléc-
5 trica en el ánodo durante la electrodeposición del revestimiento. Estos grupos de ácido carboxílico están luego
forzosamente disponibles para catalizar la reacción de
curado entre la resina aglutinante y la resina aminoplás-
tica co-depositada con ella sobre el ánodo cuando dicho
10 revestimiento se somete subsiguientemente a cocción. La
reacción de curado puede, por supuesto, implicar reac-
ción de los grupos ácidos propiamente dichos o de otros
grupos que contienen hidrógeno activo sobre la resina a-
glutinante o de ambos con la resina aminoplástica.

15 Una mejora en la técnica de los revestimien-
tos galvánicos anódicos, en la que la resina aminoplás-
tica tiene también grupos de ácido carboxílico ioniza-
bles, ha sido descrita por Coates y otros en la Patente
de los Estados Unidos 3.519.627, concedida el 7 de ju-
20 lio de 1970. La descripción completa de esta patente se
incorpora aquí por referencia. Coates y otros, en dicha
Patente, enseñan el método de preparación y la utilidad
en las composiciones de revestimientos galvánicos anódi-
cos de una cierta clase de éteres que contienen carboxi-
25 lo de condensados aminotriazina/aldehído derivados de
ácidos hidroxil-alcoholcarboxílicos, en particular éteres
que contienen carboxilo de melamina y benzoguanamina to-
talmente metiloladas, y polímeros bajos de los mismos.
Su utilidad en las composiciones de revestimientos gal-
vánicos (anódicos) se adscribe al hecho de que los gru-
30 pos carboxilo existentes en ellas serán ionizables en

1 la dispersión acuosa de revestimiento galvánico en las
mismas condiciones que los grupos carboxilo existentes
en la resina aglutinante, y por consiguiente, aquéllas
se codepositarán más efectivamente con dicha resina so-
5 bre un ánodo en contacto con la dispersión. Puesto que
habría numerosos grupos de ácido carboxílico sobre la
resina aglutinante electrodepositada sobre el ánodo, po-
dría esperarse que cualquier mejora de la catálisis áci-
da de la reacción de curado entre la resina aminoplásti-
ca y la resina aglutinante en virtud de la pequeña pro-
10 porción de grupos de ácido carboxílico adicionales pre-
sentes sobre la resina aminoplástica fuese difícilmente
apreciable, y no fue mencionada por Coats y otros.

15 El uso de composiciones de resina de curado
aminoplástica en los revestimientos galvánicos catódicos
en los que un revestimiento se deposita galvánicamente
sobre un cátodo en contacto con una dispersión acuosa
de una forma catiónica de una resina aglutinante esta-
bilizada por la presencia de un anión soluble en agua
20 y que contiene también una resina aminoplástica, es tam-
bién conocido. Así, Koral en la Patente de los EE.UU.
3.471.388, concedida el 7 de octubre de 1969, cuya des-
cripción total se incorpora aquí por referencia, descri-
be cómo fabricar y utilizar tanto en procedimientos de
25 revestimiento galvánico anódicos como catódicos resinas
de melamina que comprenden una cierta clase de melamina
metilolada eterificada. La patente no contiene indicación
alguna acerca de la existencia o utilidad de las resinas
aminoplásticas con funcionalidad de ácido, y en particu-
30 lar no contiene ninguna sugerencia acerca de su utilidad

1 en los revestimientos galvánicos catódicos.

Una resina epoxídica soluble en agua y terminada en alcanolamina fue descrita por Wong y otros en la Patente de los Estados Unidos 3.336.253. Dicha resina difiere de las resinas aglutinantes de la presente
5 invención en el sentido de que está expresamente restringida a un solo grupo terminado en alcanolamina y de que no está sustancialmente exenta de funcionalidad epoxídica, y no se hace sugerencia alguna acerca de su utilización en revestimientos galvánicos.
10

De acuerdo con la invención, se proporcionan composiciones para revestimientos galvánicos catódicos que comprenden en dispersión acuosa:

(a) una resina aglutinante al menos parcialmente cationizada y catódicamente electrodepositable,
15 que comprende una proporción principal de un producto de reacción de una resina funcionalmente epoxídica y un monoamino-alcohol o fenol que tiene al menos un hidrógeno reactivo sobre el nitrógeno amínico, estando dicho
20 producto de reacción sustancialmente desprovisto de grupos epóxido reactivos y teniendo un promedio de al menos aproximadamente dos grupos hidroxilo reactivos y al menos aproximadamente 0,2 radicales hidrocarburo de 5 a 20 átomos de carbono directa o indirectamente pendent
25 dantes por molécula;

(b) desde aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1 parte en peso, por cada parte en peso de dicha resina aglutinante, de una resina aminoplástica funcionalmente ácida (i) catódicamente co-electrodepositable
30 con dicha resina aglutinante a partir de dicha disper-

1 sión acuosa para formar un producto intermedio que com-
prende una mezcla íntima de la forma catódicamente elec-
trodepositada de dicha resina aglutinante y dicha resi-
na aminoplástica, (ii) co-reactiva en dicho producto
5 intermedio con la forma catódicamente electrodepositada
de dicha resina aglutinante, por calentamiento, para
transformar dicho producto intermedio en un producto re-
sinoso curado, (iii) que tiene al menos aproximadamente
10 0,0001 equivalentes de funcionalidad ácida valorable de
pK_a no mayor que aproximadamente 5 por gramo de dicha
resina aminoplástica, y (iv) no soluble independien-
temente en el medio acuoso de dicha dispersión; y

15 (c) desde aproximadamente 20 a aproximadamen-
te 150 miliequivalentes, por cada 100 gramos de (a) y
(b), de un anión de un ácido soluble en agua para mejo-
rar y estabilizar la cationización de dicha resina aglu-
tinante;

20 teniendo dicha dispersión acuosa un pH comprendido entre
aproximadamente 2 y aproximadamente 7 y estando sustan-
cialmente exenta de cualquier ácido soluble en agua que
pueda quedar retenido en forma soluble en agua en dicho
producto resinoso curado y de aniones del mismo. Composi-
ciones que contienen formas que han pre-reaccionado
parcialmente de los componentes (a) y (b) en las que la
25 porción de la resina aminoplástica está unida química-
mente a la resina aglutinante sin agotar su reactividad
mutua se incluyen entre las composiciones de la presen-
te invención y, en los casos en que una proporción prin-
cipal de la resina aminoplástica está así unida química-
30 mente a la resina aglutinante, constituyen una realiza-

1 ción preferida.

Los procedimientos de la invención son procedimientos para revestir catódicamente por métodos galvánicos substratos metálicos a fin de formar un revestimiento resinoso curado sobre ellos, que comprenden

5 (A) establecer contacto simultáneo de dicho substrato metálico y un contra-electrodo con una masa de la dispersión líquida acuosa de la composición de revestimiento galvánico catódica arriba descrita;

10 (B) mantener una diferencia de potencial eléctrico entre dicho substrato metálico y dicho contra-electrodo, mientras que ambos están en contacto con dicha masa de dispersión líquida acuosa de tal polaridad que dicho substrato metálico se cargue como cátodo con relación a dicho contra-electrodo como ánodo y de tal magnitud que un revestimiento no curado que comprende dicho producto intermedio se electrodeposite catódicamente sobre dicho substrato metálico;

15 (C) retirar dicho substrato metálico que lleva dicho revestimiento no curado sobre él del contacto con dicha masa de dispersión líquida acuosa; y

20 (D) después de ello, calentar dicho revestimiento no curado para transformarlo en un revestimiento resinoso curado que comprende dicho producto resinoso curado.

25 La presente invención se deriva del descubrimiento de que pueden lograrse ciertas propiedades sumamente deseables en los revestimientos electrodepositados catódicamente por utilización de una clase particular de resinas aglutinantes capaces de curarse por reac-

30

1 ción con una resina aminoplástica, dispersión de la re-
sina aglutinante en el baño líquido de revestimiento gal-
vánico en forma catiónica, y provisión de curado catalí-
tico del revestimiento electrodepositado catódicamente
5 a partir del mismo mediante la dispersión simultánea en
el baño líquido de revestimiento galvánico de una resi-
na aminoplástica que tiene grupos ácidos efectivos para
catalizar la reacción de curado unidos químicamente a
ella, mientras que se excluyen de la composición del ba-
10 ño de revestimiento galvánico cualesquiera ácidos que
puedan depositarse como una parte del revestimiento so-
bre un cátodo constituido por la pieza de trabajo y que-
dar retenidos en el mismo en cualquier proporción impor-
tante en forma soluble en agua cuando se calienta el re-
15 vestimiento para efectuar el curado del mismo. Dado que
no se conoce el modo de impedir totalmente que el ácido
utilizado para ionizar el aglutinante resinoso se depo-
site en alguna proporción con el revestimiento sobre el
cátodo, y dado que resulta antieconómico el eliminar com-
20 pletamente por lavado el ácido soluble en agua co-deposi-
tado por enjuagado o extracción de la pieza de trabajo
revestida, la exclusión deseada de tales ácidos de la
película de revestimiento que constituye el producto fi-
nal puede lograrse restringiendo los ácidos solubles en
25 agua empleados en la composición de revestimiento galvá-
nico catódico a aquéllos que se volatilicen o se decom-
pongan por calentamiento del revestimiento depositado
para efectuar el curado o que reaccionen durante el cu-
rado con otros componentes del revestimiento de tal modo
30 que se vuelvan insolubles en agua aun cuando queden re-

1 tenidos en la película. La presencia de los grupos áci-
dos unidos a la resina aminoplástica permite obtener las
5 ventajas de la catálisis ácida de la reacción de curado
aminoplástica, mientras que la exclusión de aquellos á-
cidos solubles en agua que se retengan en forma soluble
10 en agua en el revestimiento curado final reduce sustan-
cialmente la sensibilidad al agua de la película de re-
vestimiento curada final y la susceptibilidad consiguien-
te de la pieza de trabajo que constituye el sustrato
15 a la corrosión por exposición a ambientes corrosivos que
contengan agua o humedad. Se ha encontrado que los con-
densados de aminotriazina-formaldehído eterificados que
contienen carboxilo, con inclusión de polímeros bajos
de los mismos, son resinas aminoplásticas particularmen-
te útiles en esta invención. Es especialmente preferido
20 hacer reaccionar parcialmente la resina aminoplástica
que contiene ácido con la resina aglutinante antes de
la electrodeposición del revestimiento, mejorando de es-
te modo tanto la estabilidad de la dispersión líquida
de revestimiento galvánico como la intimidad y uniformi-
dad de distribución de la resina aminoplástica que po-
see funcionalidad ácida en el revestimiento depositado,
siempre que esta prerreacción se detenga antes de lle-
gar a la gelificación y no agote la reactividad mutua
25 de las resinas. Aunque en esta memoria se hace usual-
mente referencia a la resina aglutinante y la resina a-
minoplástica de la presente invención como componentes
separados y distintos de la dispersión líquida de reves-
timiento galvánico y del revestimiento no curado elec-
trodepositado a partir de ella, se tiene la intención
30

1 a todo lo largo de la descripción de la presente invención, excepto donde se indique claramente lo contrario, de incluir tales composiciones que han pre-reaccionado parcialmente.

5 Las resinas aglutinantes epoxídicas de la presente invención se derivan de resinas epoxídicas con funcionalidad di- o poli-epoxídica del tipo bisfenol/epoclorhidrina. Al menos uno de los grupos epóxido se hace reaccionar con un monoamino-alcohol o fenol que tiene
10 al menos un hidrógeno reactivo en el nitrógeno amínico. La resina epoxídica se modifica también uniendo a al menos aproximadamente el 20% de las moléculas de la misma un radical hidrocarburado directa o indirectamente pendiente que tiene desde aproximadamente 5 á aproximadamente
15 20 átomos de carbono. Estos radicales hidrocarburos pendientes pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, o aromáticos, pero preferiblemente comprenden uno o más grupos alcoholo terminales que tienen al menos aproximadamente 5 átomos de carbono. Estos radicales hidrocarburos pueden unirse a la resina epoxídica por cualquier medio conveniente, tal como la esterificación de un ácido o anhídrido adecuado por reacción bien sea con un grupo epóxido o un grupo hidroxilo de la resina epoxídica, pero preferiblemente se unen por enlaces éter formados entre un alcohol o fenol adecuado y un grupo epóxido
20 o hidroxilo de la resina epoxídica. Para producir un revestimiento curado con resistencia superior a las soluciones detergentes, el grupo hidrocarburado requerido no debe ser susceptible a la hidrólisis y debe, o bien
25 estar unido por una unión éter o, si está unido por una
30

1 unión éster, el reactivo ácido debe tener su grupo carboxilo en un átomo de carbono terciario, por ejemplo ácido versático. La resina aglutinante resultante debe
5 contener al menos aproximadamente 2 grupos hidroxilo reactivos por molécula, los cuales serán ordinaria y preferiblemente grupos hidroxilo residuales producidos en la condensación de la epiclorhidrina con el bisfenol para formar la resina epoxídica y no se utilizarán subsiguientemente para unir los radicales hidrocarburados requeridos. Para los resultados óptimos, es importante que
10 sustancialmente la totalidad de los grupos epóxido de la resina epoxídica se consuman por reacción con un alcohol, una amina, un ácido carboxílico u otro reactivo adecuado a fin de que la resina aglutinante esté sustancialmente exenta de grupos epóxido reactivos con objeto de
15 que la resina epoxídica que posee funcionalidad amínica tenga la excelente estabilidad deseada durante el almacenamiento y durante su empleo contra polimerización adicional prematura, reticulación, o gelificación. Las resinas aglutinantes preferidas son aquéllas en las que
20 una menor proporción de los grupos epóxido no han reaccionado con el monoamino-alcohol o fenol, sino que se consumen en lugar de ello por reacción con un reactivo adecuado tal como un alcohol o alcoholifenol para introducir el radical hidrocarburado pendiente requerido.

25 Una resina aglutinante particularmente preferida se deriva de una resina epoxídica convencional bisfenol A/diepóxido de epiclorhidrina que tiene un peso molecular de aproximadamente 1050 y que puede adquirirse de Dow Chemical Company con la denominación DER-661.
30

1 Aproximadamente el 75% de los grupos epóxido han reaccio-
nado con dietanolamina, y sustancialmente la totalidad
de los grupos epóxido restantes se hacen reaccionar con
nonilfenol para introducir los grupos hidrocarburo-
5 pendientes requeridos.

La resina aminoplástica puede comprender uno
cualquiera de entre una extensa gama de condensados eter-
tificados amina-aldehído o amida-aldehído que contienen
una pluralidad de grupos éter reactivos con grupos que
10 contienen hidrógeno activo tales como grupos hidroxilo,
carboxilo y amida existentes en la resina aglutinante
por calentamiento. Si bien las resinas aminoplásticas
derivadas de los condensados urea-formaldehído se com-
portarán satisfactoriamente en la presente invención, se
15 prefieren las derivadas de condensados aminotriazina-for-
maldehído tales como tetrametilol benzoguanamina y hexa-
metilol melamina. El condensado amina-aldehído debe es-
tar eterificado de modo sustancialmente completo con u-
na mezcla de un alcohol y un hidroxiaácido para formar
20 la resina aminoplástica con funcionalidad ácida que ha
de utilizarse en la invención. Esto puede realizarse eter-
tificando primeramente de modo sustancialmente total
con un alcohol inferior y transeterificando después par-
cialmente dicho producto de reacción con el hidroxiaáci-
do para producir una resina aminoplástica eterificada
25 que tiene un índice de acidez de al menos 5,6.

El ácido utilizado ha de tener un pK_a no ma-
yor de aproximadamente 5 en orden a ser efectivo como
catalizador para la reacción de curado entre la resina
30 aglutinante que tiene hidrógenos activos y la resina

1 aminoplástica. Se ha encontrado que los grupos de ácido
carboxílico son generalmente efectivos, pero se prefie-
ren los grupos de ácidos carboxílicos aromáticos. Otros
5 ácidos más fuertes tales como ácidos sulfónicos pueden
utilizarse también y producirán un mayor efecto catalí-
tico sobre la reacción de curado.

Como las resinas aminoplásticas se dispersan
en un medio ácido para formar las composiciones de re-
vestimientos galvánicos de la presente invención, y pue-
10 to que es sabido que tales condiciones conducen a la re-
acción y finalmente a la gelificación de la resina amino-
plástica, es deseable reducir la solubilidad en agua de
la resina aminoplástica a fin de que disminuya su sus-
ceptibilidad a una reacción y gelificación prematuras.
15 Esto puede conseguirse por eterificación (o transesteri-
ficación) de los grupos metilol con alcoholes que ten-
gan un grupo relativamente hidrofóbico unido al grupo
hidroxilo alcohólico. Ordinariamente se encuentra con-
veniente ajustar la hidrofobicidad produciendo una mez-
20 cla adecuada de grupos éter metílicos y butílicos o iso-
butílicos. En tales casos, se conseguirá la máxima hi-
drofobicidad, y en consecuencia la máxima estabilidad
contra la reacción y gelificación prematuras en la dis-
persión acuosa, con la totalidad de los grupos éter bu-
25 tílicos o isobutílicos. Pero como la reacción de curado
es más lenta con los grupos éter butílicos que con los
metílicos en la resina aminoplástica, no siempre es de-
seable o necesario desplazar la proporción butilo/meti-
lo para dar una hidrofobicidad máxima con tal que se
30 consiga una estabilidad suficiente del baño para la com-

1 posición y el procedimiento particulares. Consideracio-
nes similares son aplicables cuando se emplean grupos
éter derivados de otros alcoholes. Por supuesto, el e-
fecto sobre la solubilidad en agua del grupo que lleva
5 la función ácido tiene que acomodarse también al ajus-
tar la compensación entre (i) el aumento de la hidrofo-
bicidad y estabilidad del baño por incorporación de una
mayor proporción de grupos éter más hidrofóbicos y (ii)
el aumento de la velocidad de la reacción de curado en
10 la película depositada por incremento de la proporción
de grupos éter que se descomponen para liberar alcoho-
les más volátiles. Se ha encontrado, sin embargo, que
los grupos ácido, y particularmente los grupos ácido
carboxílico aromáticos, incorporados en la propia resi-
15 na aminoplástica, no producen la reacción y gelifica-
ción prematuras de la resina aminoplástica y por consi-
guiente el ajuste recíproco de la estabilidad del baño
y la velocidad de curado no se ve afectado desfavora-
blemente por la incorporación de tales grupos ácido ex-
20 cepto en el grado en que se vea afectada la solubilidad
en agua.

Se darán a continuación varios ejemplos de
realizaciones preferidas. Excepto en los casos en que
se indique claramente otra cosa, las partes y los por-
25 centajes están expresados en peso. Si se hace referen-
cia a valores o índices de epóxido o de oxirano, éstos
pueden determinarse por el método de Jay, *Analytical
Chemistry*, vol. 36, 667-8 (1964), incorporado aquí por
referencia.

EJEMPLO I

Se puede preparar una resina aglutinante adecuada y preferida para la práctica de la presente invención cargando a un recipiente de reacción adecuado 96,4 partes de dietanolamina y calentando a aproximadamente 130°C. Durante un período de aproximadamente dos horas, se añaden al recipiente de reacción 857,2 partes de una solución al 75% en xileno de una resina epoxídica con funcionalidad de epóxido de peso molecular bajo derivada de bisfenol A y epíclorhidrina, mientras que se mantiene la temperatura a aproximadamente 130°C y se hace volver el xileno que destila como reflujo a la mezcla de reacción. Una resina epoxídica adecuada es el producto de Dow Chemical Company designado por D.E.R. 671, que tiene un peso molecular de aproximadamente 1050 y un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 525. Las condiciones de reacción arriba indicadas se mantienen durante aproximadamente una hora más, llegado cuyo momento se añaden 60,6 partes de nonilfenol en el transcurso de un período de aproximadamente 10 minutos y se mantienen las mismas condiciones de reacción hasta que el índice de epóxido (oxirano) se reduce a aproximadamente 0, lo que ocurre al cabo de un período de aproximadamente dos a tres horas. Mientras que la temperatura se eleva gradualmente desde aproximadamente 130°C a aproximadamente 160°C en un período de aproximadamente una a dos horas, aproximadamente 190 partes de xileno se retiran de la mezcla de reacción por destilación a vacío. La temperatura de la mezcla de reacción se redu-

1 ce luego a aproximadamente 125°C, y se añaden 395,4 partes de una solución aproximadamente al 85% en isobutanol de una resina aminoplástica con funcionalidad de ácido tal como el producto de American Cyanamid designado
5 CLA-66, que es una hexametilol-melamina eterificada de modo sustancialmente completo con alcohol inferior y ácido hidroxiaromático carboxílico y que tiene un índice de acidez de aproximadamente 19,6. Esta mezcla de reacción se mantiene a aproximadamente 115°C con retorno del disolvente que refluye durante aproximadamente
10 una hora, llegado cuyo momento se añaden 233,2 partes de butil-cellosolve y la mezcla se enfría a la temperatura ambiente. Esta solución de resina tiene aproximadamente 78,5% de componentes no volátiles, tiene un índice de acidez (basado en los componentes no volátiles)
15 de aproximadamente 4,28 y, después de diluirla con una cantidad igual de butil-cellosolve, una viscosidad de G en la escala Gardner-Holt, siendo la solución para determinación de la viscosidad ligeramente turbia.

20

EJEMPLO II

Puede producirse una resina aglutinante sustancialmente idéntica a la del Ejemplo I sin requerir
25 la eliminación del disolvente, partiendo de un diepóxido líquido de menor peso molecular, tal como el éter glicidílico del bisfenol A, y produciendo primeramente un diepóxido líquido de mayor peso molecular a partir de aquél por reacción de 2 moles del diepóxido líquido
30 con 1 mol de bisfenol A en presencia de un catalizador

1 convencional de amina o trifenil fosfina, todo ello en
ausencia de disolvente.

5 Específicamente, se cargan en un recipiente
de reacción adecuado 2713 partes del diepóxido líquido
D.E.R. 333 de Dow Chemical Company, que tiene un peso
molecular de aproximadamente 350 y que contiene catali-
zador, y 787 partes de bisfenol A. Se calienta a apro-
ximadamente 140°C y se deja que la exotermia de la re-
acción eleve la temperatura a aproximadamente 180°C. Se
10 mantiene a 180°C durante aproximadamente 2 horas hasta
que la viscosidad de una muestra diluida en relación
1:1 con butil-cellosolve está comprendida dentro del
intervalo H-J en la escala Gardner-Holt y el índice de
oxirano está comprendido dentro del intervalo de aproxi-
15 madamente 3,1 a 3,3. Se enfría y se diluye con 937 par-
tes de butil-cellosolve. Se ponen 1331 partes de la so-
lución de resina diepoxídica así producida en un reci-
piente de reacción adecuado, se calienta a 130-140°C,
se añaden 157,5 partes de dietanolamina y 99 partes de
20 nonilfenol durante aproximadamente 2 horas, y se mantie-
ne a aproximadamente 135°C durante aproximadamente 2 ho-
ras hasta que el índice de oxirano se reduce a aproxima-
damente 0. Se reduce luego la temperatura a aproxima-
damente 115°C y se añaden 644 partes de una solución al
25 85% en isobutanol de la resina de melamina eterificada
con funcionalidad ácida de American Cyanamid designada
CLA-66. Se mantiene a dicha temperatura durante aproxi-
madamente 1 hora hasta que la viscosidad de una muestra
diluida en relación 1:1 con butil-cellosolve es aproxi-
30 madamente G a H en la escala Gardner-Holt. El índice de

1 acidez de esta resina era aproximadamente 5 y el produc-
to de la reacción contenía aproximadamente 80,7% de com-
ponentes no volátiles.

5 EJEMPLO III

10 En lugar del éter de melamina con funcionalidad
ácida de los Ejemplos I y II puede emplearse un é-
ter de benzoguanamina con funcionalidad ácida, el cual
puede obtenerse como sigue. Se ponen en un recipiente
de reacción adecuado 300 partes de tolueno, 1220 par-
tes de paraformaldehído, 4560 partes de n-butanol y 30
partes de hexametilentetramina (como catalizador). Se
calienta a reflujo (aproximadamente 110°C) durante 1 a
15 2 horas hasta que se forma una solución transparente.
El pH será aproximadamente 7 a 7,5. Se añaden 1870 par-
tes de benzoguanamina y se mantiene la temperatura a
aproximadamente 105°C hasta que la solución es de nuevo
transparente. El pH será aproximadamente 8 a 8,6. Se
20 enfría a 80°C y se añaden aproximadamente 8 partes de
anhídrido maleico para dar un pH de 4,3 a 4,7. Se ca-
lienta a reflujo y se separa por destilación un azcótro-
po que contiene agua en el transcurso de un período de
aproximadamente 6 a 12 horas, separándose aproxima-
25 damente 650 partes de agua, hasta que la tolerancia a los
disolventes de petróleo es al menos aproximadamente 60.
La tolerancia a los disolventes de petróleo es el núme-
ro de mililitros de disolventes de petróleo que, mez-
clado con 10 g de muestra, hace que la mezcla sea exac-
30 tamente lo bastante turbia para que un termómetro ordi-

1 nario de laboratorio no sea claramente legible, cuando
se observa a través de la mezcla contenida en un vaso
de precipitados de 250 ml. Se destila luego a vacío pa-
5 ra separar aproximadamente 2800 a 2900 partes de disol-
vente, permaneciendo la temperatura inferior a aproxima-
damente 105°C. El producto intermedio así formado con-
tiene aproximadamente 96,4% de componentes no volátiles,
tiene una viscosidad Gardner-Holt de aproximadamente
Z6 a Z7, y un índice de acidez de aproximadamente 0,8.

10 Se calientan 500 partes de este producto in-
termedio con 39 partes de ácido salicílico y 76 partes
de butil-cellose a aproximadamente 130°C durante a-
proximadamente 1 a 3 horas hasta que la viscosidad es
aproximadamente Z7 a Z8 para formar la resina de benzo-
15 guanamina con funcionalidad ácida butilada deseada. Es-
te producto contendrá aproximadamente 76,4% de componen-
tes no volátiles y tendrá un índice de acidez de aproxi-
madamente 14, basado en los componentes no volátiles.

20 Este y similares éteres de benzoguanamina con
funcionalidad ácida pueden emplearse en sustitución de
derivados de melamina como la resina aminoplástica en
cualquiera de las composiciones o procesos de revesti-
miento galvánico, y exhibirán una resistencia excelen-
te a la reacción y/o gelificación prematuras en la com-
25 posición acuosa ácida. Sin embargo, dado que el coste
es mayor que el de los derivados de melamina, usualmen-
te se seleccionarán para usos en gran volumen.

EJEMPLO IV

30

1 La resina aglutinante amino-epoxídica puede
incorporarse en la formulación acuosa de revestimiento
galvánico sin pre-reacción con la resina aminoplástica
y usualmente se preferirá que el pigmento se triture
5 con una porción de la resina aglutinante en dispersión
acuosa en ausencia de cualquier resina aminoplástica
antes de mezclar con más cantidad de resina aglutinante
dispersada y resina aminoplástica para formar la compo-
sición acuosa de revestimiento galvánico. Procedimien-
10 tos adecuados para preparar tales resinas aglutinantes
comprende adaptar los procedimientos de los Ejemplos I
y II para omitir la introducción de la resina aminoplás-
tica.

15 Como ejemplo específico, en un recipiente de
reacción adecuado se calientan 536 partes de dietanola-
mina hasta aproximadamente 130°C y, mientras que se man-
tiene la temperatura aproximadamente a 130-140°C, se a-
ñaden 4764 partes de solución de resina diepoxídica de
Dow Chemical Company D.E.R. 671X75 (al 75% en xileno)
20 durante un período de aproximadamente 3 horas. Se man-
tiene la mezcla de reacción en dicho intervalo de tem-
peratura durante una hora más y se añaden después 337
partes de nonilfenol en el transcurso de aproximadamente
media hora. Se mantiene la temperatura durante aproxi-
25 madamente 2 horas más hasta que el índice de oxirano es
aproximadamente 0. Se separan por destilación aproxima-
damente 900 partes de disolvente mientras que la tempe-
ratura se eleva gradualmente a aproximadamente 150°C, y
después se aplica gradualmente un vacío. Finalmente se
30 añaden 1111,5 partes de butil-cellosolve y se enfría a

1 la temperatura ambiente. Esta solución de resina tiene
aproximadamente 78,7% de componentes no volátiles y tie-
ne una viscosidad de aproximadamente J.

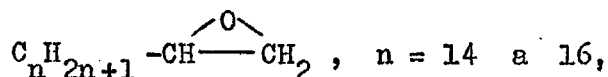
5

EJEMPLO V

El grupo hidrocarburo pendiente requerido
puede incorporarse por reacción de un monoepóxido hidro-
carburo adecuado con un grupo hidroxilo existente en
10 la resina epoxídica. En el ejemplo presente se cree que
esta reacción implica un hidroxilo primario sobre el
grupo dietanolamina más bien que un hidroxilo secunda-
rio sobre la resina epoxídica.

15 Se calientan 210 partes de dietanolamina en
un recipiente de reacción adecuado a aproximadamente
130°C, y, mientras que se mantiene dicha temperatura,
se añaden 1400 partes de solución (al 75% en xileno) de
la resina diepoxídica D.E.R. 671X75 a lo largo de un pe-
ríodo de aproximadamente 3 horas. Se mantiene a dicha
20 temperatura durante aproximadamente 2 horas, se añaden
después 140 partes de Epóxido alfa-Olefinico 14-16, un
producto de Union Carbide Corporation que tiene la es-
tructura

25



y se sigue manteniendo la temperatura a aproximadamente
130°C, durante aproximadamente 2 a 3 horas hasta que el
30 índice de oxirano se ha reducido a aproximadamente 0.

1 Se separa por destilación a vacío sustancialmente la
totalidad del xileno, se añaden 355 partes de butil-ce-
llosolve, y se enfría. Esta solución de resina agluti-
nante está constituida aproximadamente en un 79,8% por
5 componentes no volátiles, tiene un índice de acidez de
aproximadamente 0, y una viscosidad de aproximadamente
I a J después de diluirla en relación 1:1 con butil-ce-
llosolve.

10 EJEMPLO VI

El grupo hidrocarburo pendiente requerido
puede unirse a la resina aglutinante por una unión és-
ter si el grupo hidrocarburo pendiente del carbono
15 carboxílico es un hidrocarburo terciario de tal modo que
el grupo éster es resistente a la hidrólisis. El ácido
versático es un ácido adecuado comercialmente asequible,
y su éster glicidílico puede adquirirse de Shell Chemi-
cal Company como un producto designado como Cardura E.

20 Como un ejemplo específico, se calientan 420
partes de dietanolamina en un recipiente de reacción
adecuado a aproximadamente 130°C, se añaden 2800 partes
de solución de resina diepoxídica D.E.R. 671X75 de Dow
Chemical Company en el transcurso de aproximadamente
25 2 horas y se mantiene la temperatura durante aproxima-
damente otras 1 a 2 horas hasta que el índice de oxirano
es aproximadamente 0. Se añaden luego aproximadamente
245 partes de Cardura E y se mantiene a aproximadamente
130°C durante aproximadamente 2 a 3 horas hasta que el
30 índice de oxirano se ha reducido de nuevo a aproxima-

1 mente 0. Se destila a vacío para eliminar aproximadamen-
te 600 partes de xileno, se añaden 691 partes de butil-
cellosolve, y se enfría.

5 La solución de la resina aglutinante contiene
aproximadamente 79,9% de componentes no volátiles, tie-
ne un índice de acidez de aproximadamente 0 y una visco-
sidad (diluida en relación 1:1 con butil-cellosolve) de
aproximadamente G a H.

10 EJEMPLO VII

Por un procedimiento similar al del Ejemplo
I se puede producir una resina aglutinante que ha reac-
cionado parcialmente con una resina de melamina eterifi-
cada con funcionalidad ácida de menor índice de acidez.
15 Una aminoresina particularmente adecuada para uso cuan-
do se desea una resina aminoplástica de menor índice
de acidez, es una hexametoxi-melamina butilada parcial-
mente eterificada con un ácido carboxílico aromático.
20 El producto de American Cyanamid Company designado CLA-
115 es una tal resina aminoplástica (al 85% en isobuta-
nol) que tiene un índice de acidez de aproximadamente
13,7.

25 Se calientan 157,5 partes de dietanolamina en
un recipiente de reacción adecuado a aproximadamente
130°C, se añaden 1400 partes de solución (al 75% en xi-
leno) de resina diepoxídica D.E.R. 671X75 a lo largo de
un período de aproximadamente 2 horas y se mantiene a
dicha temperatura durante aproximadamente una hora más.
30 Se añaden luego 99 partes de nonilfenol y se mantiene

1 la temperatura durante aproximadamente 2 a 3 horas has-
ta que el índice de oxirano es aproximadamente 0. Se se-
paran por destilación aproximadamente 320 partes de di-
solvente bajo vacío mientras que se eleva la temperatu-
5 ra gradualmente a aproximadamente 150°C. Se reduce la
temperatura a aproximadamente 115°C, se añaden 668 par-
tes de CLA-115, y se mantiene esta temperatura durante
aproximadamente 1 hora. Se añaden 358,6 partes de butil-
cellosolve y se enfría a la temperatura ambiente. Esta
10 solución de resina aglutinante/resina aminoplástica tie-
ne aproximadamente un 78,5% de componentes no volátiles,
tiene un índice de acidez de aproximadamente 2,9 (basa-
do en los componentes no volátiles) y una viscosidad
(diluida en relación 1:1 con butil-cellosolve) de apro-
15 ximadamente H.

Si bien las composiciones de revestimiento
galvánico de la presente invención se pueden utilizar
sin pigmento a fin de formar revestimientos transparen-
tes, ordinariamente estas composiciones incluirán pig-
mentación convencional. Debido a la excelente resisten-
20 cia a la corrosión y en particular a la excelente resis-
tencia a las soluciones detergentes, el uso de estas
composiciones se ilustrará ulteriormente en formulacio-
nes que contienen pigmentación convencional para reves-
25 timientos de imprimación de instrumentos de color gris.

EJEMPLO VIII

30 445 partes de la solución de resina aglutinan-
te exenta de componente aminoplástico del Ejemplo IV,

1 36 partes de hexil-cellosolve, 36 partes de ácido lácti-
co, y 1083 partes de agua desionizada se mezclan entre
sí para formar un vehículo para molienda de pigmentos.
482 partes de este vehículo de molienda, 54 partes de
5 butil-cellosolve, 79 partes de agua desionizada, 104
partes de arcilla caolínica de tamaño de partícula fino,
271 partes de óxido de titanio rutilo, 5 partes de ne-
gro de horno, y 5 partes de un agente tensioactivo no
iónico rompedor de espumas se mezclan entre sí en un a-
10 parato convencional para molienda de pastas de pigmen-
tos y se añaden después a la mezcla 2,5 partes de áci-
do láctico, moliéndose la mezcla resultante hasta una
finura Hegeman de aproximadamente 6,5 a 7 para formar
una pasta de molienda de pigmento. En un recipiente se-
15 parado se mezclan entre sí 229 partes de la solución re-
sina aglutinante/resina aminoplástica que ha pre-reac-
cionado parcialmente utilizada en el Ejemplo I, 18 par-
tes de hexil-cellosolve, 18 partes de ácido láctico, y
235 partes de agua desionizada. Se añaden a esta mezcla
20 124 partes de la pasta de molienda de pigmento y 1520
partes de agua desionizada para formar una composición
de dispersión de revestimiento galvánico que tiene apro-
ximadamente 12% de componentes no volátiles y un pH de
aproximadamente 4,2 a 4,4.

25

EJEMPLO IX

Se pueden depositar revestimientos a partir
de la composición acuosa de revestimiento galvánico del
30 Ejemplo VIII en un aparato de revestimiento galvánico

1 convencional por conexión del substrato que constituye
la pieza de trabajo a revestir como electrodo catódico
y mantenimiento de un voltaje de aproximadamente 150
5 voltios entre el cátodo que constituye la pieza de tra-
bajo y el contra-electrodo con la dispersión líquida
de revestimiento galvánico mantenida a una temperatura
de aproximadamente 21°C. En estas condiciones, se depo-
sita un espesor de revestimiento final de aproximadamen-
te 12,7 micras en aproximadamente 90 segundos. Los re-
10 vestimientos así depositados se pueden cocer en horno a
aproximadamente 191°C durante aproximadamente 20 minu-
tos para dar revestimientos curados duros, tenaces, y
adherentes. Sobre substratos de acero galvanizado o de
acero laminado en frío, estos revestimientos curados
15 proporcionan una excelente resistencia a la corrosión
del substrato cuando se exponen bien sea a niebla sali-
na o a soluciones detergentes.

En operaciones continuas, los componentes e-
lectrodepositables de la dispersión de revestimiento gal-
20 vánico tienen que reemplazarse periódica o continuamen-
te. Es preferible que esto se haga con una composición
de alimentación de reemplazamiento de alto contenido de
sólidos y bajo contenido de ácido con objeto de minimizar
la acumulación de ácido solubilizante y de agua en el
25 baño y el requerimiento consiguiente de que tal exceso
de ácido y/o de agua sea eliminado por ultrafiltración,
ósmosis inversa o técnicas similares bien conocidas.

EJEMPLO X

30

1 Puede prepararse una composición de alimenta-
ción de reemplazamiento adecuada para uso en conjunción
con la composición de baño del Ejemplo VIII mezclando
entre sí 205 partes de la solución resina aglutinante/
5 resina aminoplástica del Ejemplo I, 16 partes de hexil-
cellosolve, 5 partes de ácido láctico, 8 partes de al-
cohol desnaturalizado, y 31 partes de agua desionizada,
y mezclando dicha solución con 104 partes de la pasta
de molienda de pigmento del Ejemplo VIII. Esta composi-
10 ción de reemplazamiento tiene aproximadamente 61% de
componentes no volátiles y debe añadirse a la composi-
ción de baño de 12% del Ejemplo VIII bien sea intermi-
tentemente o de modo continuo a fin de reemplazar apro-
ximadamente los componentes agotados del baño durante
15 su empleo en un proceso de revestimiento galvánico.

- REIVINDICACIONES -

20 Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud de
Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1ª.- Un procedimiento para revestimiento gal-
vánico catódico de un substrato metálico para formar
un revestimiento resinoso curado sobre el mismo, carac-
terizado por (A) establecer contacto simultáneo de di-
cho substrato metálico y un contraelectrodo con una ma-
30 sa de dispersión líquida acuosa que tiene dispersado

1 en ella (a) una resina aglutinante catódicamente elec-
trodepositable y al menos parcialmente cationizada que
comprende una proporción principal en peso de un produc-
to de reacción de una resina con funcionalidad epoxídica
5 ca y un monoamino-alcohol o fenol que tiene al menos un
hidrógeno reactivo sobre el nitrógeno amínico, estando
dicho producto de reacción sustancialmente desprovisto
de grupos epóxido reactivos y teniendo un promedio de
al menos aproximadamente 2 grupos hidroxilo reactivos
10 y al menos aproximadamente 0,2 radicales hidrocarbura-
dos de 5 a 20 átomos de carbono directa o indirectamen-
te pendientes por molécula, (b) desde aproximadamente
0,05 a aproximadamente 1 parte en peso, por cada parte
en peso de dicha resina aglutinante, de una resina ami-
15 noplástica con funcionalidad ácida (i) catódicamente
co-electrodepositable con dicha resina aglutinante a
partir de dicha dispersión acuosa para formar un produc-
to intermedio que comprende una mezcla íntima de las
formas electrodepositadas catódicamente de dicha resi-
20 na aglutinante y dicha resina aminoplástica, (ii) co-re-
activa en dicho producto intermedio con la forma cató-
dicamente electrodepositada de dicha resina aglutinan-
te por calentamiento, para transformar dicho producto
intermedio en un producto resinoso curado, (iii) que
25 tiene al menos aproximadamente 0,0001 equivalentes de
funcionalidad ácida valorable de pK_a no mayor que apro-
ximadamente 5 por gramo de dicha resina aminoplástica,
y (iv) no soluble en el medio acuoso de dicha disper-
sión, y (c) desde aproximadamente 20 a 150 miliequiva-
30 lentes, por cada 100 gramos de (a) y (b), de un anión

1 de un ácido soluble en agua para inducir y estabilizar
la cationización de dicha resina aglutinante, teniendo
dicha dispersión acuosa un pH comprendido entre aproxi-
5 madamente 2 y aproximadamente 7 y estando sustancialmen-
te exenta de cualquier ácido soluble en agua que pueda
quedar retenido en forma soluble en agua en dicho pro-
ducto resinoso curado y de aniones del mismo; (B) man-
10 tener una diferencia de potencial eléctrico entre dicho
substrato metálico y dicho contraelectrodo, mientras
que ambos están en contacto con dicha masa de disper-
sión líquida acuosa, de tal polaridad que dicho subs-
trato metálico se cargue como cátodo con relación a di-
cho contraelectrodo como ánodo, y de tal magnitud que
15 se electrodeposite catódicamente un revestimiento no
curado que comprende dicho producto intermedio sobre di-
cho substrato metálico; (C) retirar dicho substrato me-
tálico que lleva dicho revestimiento no curado sobre sí
del contacto con dicha masa de dispersión líquida acuo-
sa; y (D) después de ello, calentar dicho revestimien-
20 to no curado para transformarlo en un revestimiento re-
sinoso curado que comprende dicho producto resinoso cu-
rado.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que dicho
radical hidrocarburado está unido a dicho producto de
reacción por una unión éter o por una unión éster, con
la condición de que el radical hidrocarburado es un ra-
dical terciario sobre el átomo de carbono de dicha unión
éster.

30 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-

1 vindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado por el hecho de
que dicho monoamino-alcohol o fenol es una dialcanola-
mina en la que cada grupo alcohol tiene de 2 a 5 átomos
de carbono.

5 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-
vindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por el hecho de que
dicha resina epoxídica comprende una proporción princi-
pal en peso del producto de la reacción de un producto
de reacción diepoxídico de bisfenol A y epiclorhidrina
10 que tiene un peso molecular medio comprendido entre a-
proximadamente 500 y aproximadamente 2500, y desde a-
proximadamente 0,2 a aproximadamente 1 mol de alcohol o
fenol monohidroxílico que tiene de 5 a 20 átomos de car-
bono por mol de dicho producto diepoxídico.

15 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-
vindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de
que dicho alcohol o fenol monohidroxílico es un alcohol-
fenol en el que el grupo alcohol tiene de 8 a 10 átomos
de carbono y en el que dicho monoamino-alcohol o fenol
20 es dietanolamina.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-
vindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por el hecho de
que dicho anión de un ácido soluble en agua es el anión
del ácido láctico.

25 7ª.- Un procedimiento para preparar una com-
posición de revestimiento galvánico catódica para uso
en el procedimiento de la reivindicación 1ª, caracteri-
zado por formar en dispersión acuosa: (a) una resina a-
glutinante catódicamente electrodepositable y al menos
30 parcialmente cationizada que comprende una proporción

1 principal en peso de un producto de reacción de una re-
sina con funcionalidad de epóxido y un monoamino- alco-
5 hol o fenol que tiene al menos un hidrógeno reactivo en
el nitrógeno amínico, estando dicho producto de reacción
sustancialmente exento de grupos epóxido reactivos y te-
niendo un promedio de al menos aproximadamente dos gru-
pos hidroxilo reactivos y un promedio de al menos apro-
ximadamente 0,2 radicales hidrocarburados de 5 a 20 á-
10 tomos de carbono directa o indirectamente pendientes
por molécula; (b) desde aproximadamente 0,05 a aproxi-
madamente 1 parte en peso, por cada parte en peso de
dicha resina aglutinante, de una resina aminoplástica
con funcionalidad ácida (i) catódicamente co-electrode-
15 positable con dicha resina aglutinante a partir de di-
cha dispersión acuosa para formar un producto interme-
dio que comprende una mezcla íntima de las formas ca-
tódicamente electrodepositadas de dicha resina agluti-
nante y dicha resina aminoplástica, (ii) co-reactiva
en dicho producto intermedio con la forma catódicamen-
20 te electrodepositada de dicha resina aglutinante, por
calentamiento, para transformar dicho producto interme-
dio en un producto resinoso curado, (iii) que tiene al
menos aproximadamente 0,0001 equivalentes de funcionalidad
ácida valorable de pK_a no mayor que aproximadamente
25 5 por gramo de dicha resina aminoplástica, y (iv) no
soluble en el medio acuoso de dicha dispersión; y (c)
desde aproximadamente 20 a aproximadamente 150 miliequi-
valentes, por cada 100 gramos de (a) y (b), de un anión
de un ácido soluble en agua para inducir y estabilizar
30 la cationización de dicha resina aglutinante; teniendo

1 dicha dispersión acuosa un pH comprendido entre aproxi-
madamente 2 y aproximadamente 7 y estando sustancialmen-
te exenta de cualquier ácido soluble en agua que pueda
5 quedar retenido en forma soluble en agua en dicho pro-
ducto resinoso curado y de aniones del mismo.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la rei-
vindicación 7ª, caracterizado por el hecho de que dicho
radical hidrocarburado está unido a dicho producto de
reacción por una unión éter o por una unión éster, con
10 la condición de que el radical hidrocarburado es un ra-
dical terciario sobre el átomo de carbono carboxílico
de dicha unión éster.

9ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-
vindicações 7ª u 8ª, caracterizado por el hecho de
15 que dicho monoamino-alcohol o fenol es una dialcanola-
mina en la que cada grupo alcohol tiene de 2 a 5 átomos
de carbono.

10ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-
vindicações 7ª a 9ª, caracterizado por el hecho de
20 que dicha resina epoxídica comprende una proporción
principal en peso del producto de reacción de un produc-
to de reacción diepoxídico de bisfenol A y epliclorhi-
drina que tiene un peso molecular medio comprendido en-
tre aproximadamente 500 y aproximadamente 2500, y desde
25 aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1 mol de alcohol
o fenol monohidroxílico que tiene de 5 a 20 átomos de
carbono por mol de dicho producto diepoxídico.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-
vindicações 7ª a 10ª, caracterizado por el hecho de
30 que dicho alcohol o fenol monohidroxílico es un alcohol-

1 fenol en el que el grupo alcohol tiene de 8 a 10 átomos
de carbono y en el que dicho monoamino-alcohol o fenol
es dietanolamina.

5 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con las rei-
vindicações 7ª a 11ª, caracterizado por el hecho de
que dicho anión de un ácido soluble en agua es el anión
del ácido láctico.

10 13ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA REVESTIMIENTO GAL-
VANICO CATODICO DE UN SUBSTRATO METALICO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas
escritas a máquina por una sola cara.

15 Madrid, 31.DIC.1976

P.A.

20 Alberto de Elizaburu
Por Poder

25

30