



PATENTE DE INVENCION

457.625

19	ES	11	457625	10	A 1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			- 6 ABR. 1977		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		38649	6 Abril 1976		Japón

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			e25D		- - -

54	TITULO DE LA INVENCION
	"Procedimiento para la preparaci3n de composiciones de recubrimiento electrofor3tico cati3nico"

71	SOLICITANTE (S)
	KANSAI PAINT COMPANY, LIMITED

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	365, Kanzaki, Amagasaki-shi, Hyogo-ken, Jap3n

72	INVENTOR (ES)
	Akira Tominaga y Yasuyuki Hirata

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	M. Curell Suñol

KPSP-525-035-HO
EX-JA

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

solicitada en España a favor de KANSAI PAINT COMPANY, LIMITED, de nacionalidad japonesa, domiciliada en 365, Kanzaki, Amagasaki-shi, Hyogo-ken, Japón, por "Procedimiento para la preparación de composiciones de recubrimiento electroforético catiónico", con prioridad de la solicitud japonesa nº 38649 de fecha 6 Abril 1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a la preparación de composiciones de recubrimiento electroforético catiónico y, más particularmente, a la preparación de composiciones de recubrimiento de este tipo que contienen un producto de adición modificado de una resina epóxido y un compuesto amino básico y compuesto de polioxialquileno, estando contenido el producto como neutralizado con un ácido. - - - - -

10. Es ampliamente conocido que las resinas epóxido, tales como las del tipo bisfenol A-epiclorhidrina, presentan excelentes propiedades de resistencia a la corrosión y de adherencia de la película obtenida. Es también conocido que

- tales resinas epóxido pueden solubilizarse en agua dejándolas reaccionar con una amina primaria o secundaria y neutralizándolas después con un ácido. Cuando se mezclan con un agente de curado, tal como un poliisocianato parcialmente bloqueado,
5. las resinas epóxido aductadas con amina y solubilizadas pueden ser útiles como vehículo para composiciones electroforéticas de recubrimiento. Sin embargo, es difícil obtener películas de recubrimiento que tengan un espesor uniforme y eficaz (usualmente de 20 a 25 μ) a partir de estas composiciones de recubrimiento. Esta desventaja puede superarse temporalmente por medio del uso de una gran cantidad de disolvente orgánico soluble en agua, lo que origina películas de recubrimiento de espesor uniforme y eficaz, pero es difícil depositar una película de recubrimiento en la pieza a recubrir y obtener un espesor de película eficaz en el curso del recubrimiento continuo (El comportamiento de la composición de recubrimiento, valorado con el paso del tiempo como anteriormente, se denominará a continuación "estabilidad". Así, cuando el comportamiento de una composición de recubrimiento se reduce con el paso del tiempo la composición se describirá, por ejemplo, como dotada de "baja estabilidad").
10. Para obtener espesores de película eficaces en la práctica, debe elevarse la tensión eléctrica, pero entonces se romperá la película formada. Presumiblemente, esto es atribuible a una reducción de la fluencia de la resina que resulta de la evaporación del disolvente contenido en la composición o a cambios de estado de la resina dispersada. - - - - -
- 15.
- 20.
- 25.

Un objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento para la preparación de composiciones de recubrimiento electroforético catiónico que contienen un producto de adición neutralizado por ácido y modificado de una resina epóxido y un compuesto amina básico para dar un espesor de película uniforme y eficaz que oscila en general entre 20 y 25 μ .

5.

Otro objetivo de esta invención es un procedimiento para la preparación de tales composiciones de recubrimiento de modo que tengan una excelente estabilidad.

10.

Estos y otros objetivos de esta invención resultarán evidentes de la siguiente descripción.

La composición de recubrimiento electroforético catiónico preparada según esta invención comprende:

15.

A. una resina soluble en agua o dispersable en agua que se prepara neutralizando con un ácido productos de adición de poliisocianato parcialmente bloqueado y productos de reacción, preparándose los productos de reacción haciendo reaccionar ácido graso y/o poliamida con aductos preparados dejando reaccionar una resina epóxido con un compuesto amina básico, y

20.

B. un polímero de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/o derivados de los polímeros de adición,

teniendo los polímeros y sus derivados un peso molecular medio numérico de 500 a 10.000 y teniendo una solubilidad de hasta 60 partes en peso en 100 partes en peso de agua a 25°C.

- Las resinas epóxido útiles para la preparación
5. del componente A utilizadas según esta invención son poli-
epóxidos de polifenol que tienen por lo menos dos grupos epó-
xido por molécula, tales como resinas preparadas a partir de
bisfenol A y epiclorhidrina, resinas preparadas a partir de
bisfenol A hidrogenado y epiclorhidrina o a partir de bisfe-
10. nol A y beta-metilepiclorhidrina, poliglicidiléter de novo-
lacas, etc., entre los que son especialmente preferibles los
preparados a partir de bisfenol A y epiclorhidrina. Pueden
usarse conjuntamente con estas resinas epóxido del tipo poli-
fenol-epiclorhidrina: - - - - -
15. a) poliglicidiléteres de epiclorhidrina y un alcohol
polihídrico, tal como etilenglicol, propilenglicol, glicerina
o trimetilolpropano, - - - - -
- b) poliglicidiléteres de epiclorhidrina y un ácido
policarboxílico, tal como ácido adípico, ácido ftálico o áci-
20. do dímero, - - - - -
- c) poliepóxidos obtenidos por epoxidación de una ole-
fina alicíclica o 1,2-polibutadieno. Estas resinas pueden
utilizarse en una cantidad que no perjudique la resistencia
a la corrosión de las resinas epóxido del tipo polifenol-
25. epiclorhidrina, es decir en una cantidad de hasta 50% en pe

so basado en la cantidad combinada de todas las resinas epóxido utilizadas. - - - - -

Los ejemplos de las olefinas alicíclicas útiles son ciclohexeno, vinilciclohexeno, dicitlopentadieno, dipenteno, etc. - - - - -

5.

Un compuesto amino alifático soluble en agua que tiene un grupo amino primario o secundario se utiliza como compuesto amino básico a reaccionar con estas resinas epóxido. Son ejemplos útiles del mismo: a) propilamina, butilamina, dietilamina, dipropilamina y mono- y dialquilaminas similares, b) etanolamina, propanolamina, dietanolamina, dipropanolamina y mono- y dialcanolaminas similares, c) ciclohexilamina, pirrolidina, morfolina y monocaminas alicíclicas similares, y d) etilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriammina, tristilentetramina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, dipropilentriammina, butilendiamina, N-aminoetanolamina, dietiletilendiamina, dietilaminopropilamina, piperacina, N-metilpiperacina, N-aminoetilpiperacina y poliaminas similares. - - - - -

10.

15.

20.

Son utilizables conjuntamente con estos compuestos amino alifáticos anilina, N-metil-anilina, toluidina, bencilamina, m-xililendiamina, fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano y compuestos amino aromáticos similares. Es preferible utilizar estos compuestos amino aromáticos en una cantidad tal que el aducto de resina epóxido-amina obtenido y neu

25.

tralizado con un ácido retenga la deseada dispersabilidad en agua, es decir, usualmente en una cantidad igual o menor en moles que los de compuestos de amina alifática. - - - - -

5. La resina epóxido y el compuesto amino básico sufren reacción cuando simplemente se mezclan conjuntamente a temperatura ambiente. Para completar la reacción, que es exotérmica, es deseable ajustar el sistema de reacción a una temperatura de 50 a 150°C y preferentemente de 70 a 130°C, en la etapa final de la reacción. - - - - -

10. La cantidad de compuesto amino básico a hacer reaccionar con la resina epóxido es tal que el producto resultante, cuando se neutraliza con un ácido, sea totalmente soluble en agua. Usualmente se utiliza en una cantidad que no sobrepasa un mol por mol de grupo epóxido (el producto de reacción se denominará a continuación "aducto de resina epóxido-amina"). - - - - -

20. Los ejemplos de productos de adición útiles de poliisocianato parcialmente bloqueado con el producto de reacción de por lo menos un ácido graso y poliamida y el aducto de resina epóxido-amina son: - - - - -

el producto de adición de un poliisocianato parcialmente bloqueado (1-100 partes, preferentemente 5-50 partes en peso por 100 partes en peso de resina epóxido) que no tiene más de un grupo isocianato libre y por lo menos un gru

po isocianato bloqueado en la molécula en la media respecto al producto de reacción de ácido graso y/o poliamida (1-100 partes, preferentemente 5-70 partes en peso por 100 partes en peso de resina epóxido) y el aducto de resina epóxido-amina preparado dejando que una resina epóxido reaccione con un compuesto amino básico. - - - - -

Los ejemplos de ácidos grasos útiles para la preparación de los productos de reacción son ácidos grasos de aceites no secantes, semisecantes y secantes tales como ácido graso de aceite de cártamo, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de resina, ácido graso de aceite de semilla de algodón, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de tung, ácido graso de aceite de cicitica, ácido graso de aceite de castor deshidratado, etc. Estos ácidos grasos se utilizan solos o en mezcla. Los productos de reacción se preparan haciendo reaccionar 100 partes en peso de la resina epóxido con 1-100 partes, preferentemente 5-70 partes, en peso del ácido graso a unos 80-130°C y haciendo reaccionar el compuesto amino básico con el producto o haciendo reaccionar el ácido graso con el aducto de resina epóxido-amina, generalmente a unos 150-230°C. - - - - -

Son ejemplos de poliamidas preferibles para la preparación de los productos de reacción los compuestos de alto peso molecular que contienen amino obtenidos por condensación de un ácido dicarboxílico, tal como ácido ftálico, ácido adí

- pico, ácido sebácico o ácido graso dimérico, con una poliamina, tal como etilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, propilendiamina o butilendiamina. Son también útiles las poliamidas obtenidas sometiendo una lactama, tal como ϵ -pirlon-caprolactama, a polimerización por apertura de anillo y condensando el oligómero resultante con una poliamina, o poliamidas poliéster obtenidas similarmente por medio del uso de una alcanolamina, tal como etanolamina o propanolamina, en vez de la poliamina. Estas poliamidas
5. contienen en la molécula grupos amino y amido que pueden reaccionar con grupos epóxido. Usualmente, se utilizan en una cantidad de 1-100 partes, preferentemente 5-70 partes, en peso por 100 partes en peso de la resina epóxido. Preferentemente, el aducto de resina epóxido-amina se hace reaccionar
10. con la poliamida a 50-200°C y, más preferentemente, a 80-150°C, por lo que la poliamida se aducta a los grupos epóxido.
15. -----

- Los compuestos poliisocianato parcialmente bloqueados a utilizar para la preparación de los productos de adición son los que tienen en la molécula no más de un grupo isocianato libre y por lo menos un grupo isocianato bloqueado, como media. Son ejemplos de poliisocianatos útiles los diisocianatos aromáticos o alifáticos, tales como m- o p- fenilendiiisocianato, 4,4'-difenilmetandiiisocianato, 2,4- ó 2,6-tolilendiiisocianato, m- o p-xililendiiisocianato, hexametilendiiisocianato, diisocianato de ácidos dimeros y diisocianato
- 20.
- 25.

de isofofonas; aductos de un exceso de tal diisocianato con un poliol, tal como etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritritol; poliisocianatos, tales como un trimero del diisocianato. - - - - -

5. Los agentes útiles para bloquear los poliisocianatos son compuestos hidrogenados volátiles, activos, de bajo peso molecular e incluyen, por ejemplo, monoalcoholes alifáticos o aromáticos, tales como metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, monoetil éter de etilenglicol y monobutiléster de etilenglicol; hidroxiaminas terciarias, tales como dimetil- y dietilaminoetanol; oximas tales como acetoxima y metiletilcetona-oxima; fenol; cresol; etc. Entre estos ejemplos son preferibles los monoalcoholes alifáticos o aromáticos. Los compuestos poliisocianato parcialmente bloqueados se obtienen haciendo reaccionar el poliisocianato con una cantidad del agente bloqueante suficiente para provocar que el isocianato no tenga más de un grupo isocianato libre en la molécula. La reacción es altamente exotérmica, de modo que es preferible conducir la reacción por adición del agente de bloqueo gota a gota en el poliisocianato. Es deseable efectuar la reacción a la temperatura más baja posible, de 20 a 80°C, mientras se provee una gran diferencia de reactividad entre los grupos isocianato de la molécula. La reacción del producto de reacción con el compuesto isocianato parcialmente bloqueado puede realizarse fácilmente calentando la mezcla a 40-130°C, preferentemen-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

te a 60-110°C, durante 1 a 3 horas, por lo que el grupo isocianato libre se añade al grupo hidroxilo o amino. - - - - -

- Los productos de adición se preparan por medio de la reacción de adición del producto de reacción de ácido graso y/o poliamida y aducto de resina epóxido-amina con el compuesto isocianato parcialmente bloqueado. Para esta reacción, la resina epóxido se hace reaccionar en primer lugar con el compuesto amino básico y con el ácido graso y/o la poliamida y el poliisocianato parcialmente bloqueado se hace reaccionar con el producto resultante a 40-130°C, preferentemente a 60-110°C. Alternativamente, el poliisocianato parcialmente bloqueado se hace reaccionar primero con el producto de reacción de la resina epóxido con el compuesto amino y el ácido graso y/o la poliamida se hacen reaccionar con el producto resultante. - - - - -
- 5.
 - 10.
 - 15.

- Preferentemente, el componente A tiene un valor amina de 25 a 400, especialmente de 50 a 200. Con el valor amina dentro de estos límites, el componente, cuando se neutralice con un ácido, será altamente dispersable en agua, dando películas de recubrimiento de mejor resistencia a la corrosión y permitiendo también una eficaz operación electroforética. Es deseable que el componente A esté libre de todo compuesto no reaccionado de amina básica. - - - - -
- 20.

- En esta invención, todos los valores amina se determinan por medio del siguiente método: - - - - -
- 25.

- La muestra (0,2 a 0,3 g) se coloca en un matraz Erlenmeyer de 100 ml, se disuelve con calentamiento y luego se enfría. La muestra se titula con disolución acuosa N/10 de HCl con el uso de Azul de bromofenol como indicador. El cambio de color del azul al amarillo indica el punto final. El valor amina viene dado por: - - - - -
- 5.

$$\text{Valor amina} = \frac{\text{Cantidad de HCl N/10 (ml)} \times \text{Potencial de HCl N/10}}{\text{Cantidad de muestra (g)} \times \text{Sólidos (\%)/100}} = 5,61$$

- Los ejemplos preferidos de ácido utilizados para la neutralización son ácidos monocarboxílicos solubles en agua, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido glicólico, ácido láctico, etc. Estos ácidos se utilizan solos o en mezcla. Estos ácidos pueden también utilizarse en combinación con ácido policarboxílico, tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido ftálico, etc., ácido carboxílico superior, tal como ácido caproico, ácido palmítico, etc., ácido inorgánico, tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico, etc., en una cantidad de más del 75% por equivalente molar. - - - - -
- 10.
- 15.

- El componente B de las composiciones preparadas según la invención es un polímero de adición de por lo menos un óxido de etileno y óxido de propileno y/o derivados del polímero. Son ejemplos de los derivados los ésteres del polímero con ácido graso o uretanos del polímero con compuestos isocianato. El polímero de adición y los derivados tienen un
- 20.

- peso molecular medio numérico de 500 a 10.000 y además tienen una solubilidad de hasta 60 partes en peso por 100 partes en peso de agua a 25°C. Si el peso molecular medio numérico es inferior a 500, la estabilidad resulta mala. Si es superior a 10.000, la película obtenida es inferior en cuanto a lixura. Preferentemente, el peso molecular medio numérico es de 700-5.000. Además, cuando la solubilidad en agua sobrepasa 60% en peso la estabilidad resulta mala. La solubilidad preferida es inferior a 20 partes en peso. El polímero de adición se prepara haciendo que el óxido de etileno o el óxido de propileno reaccionen con alcohol o fenol en presencia de alcalino bajo temperatura y presión normales. - - - - -
- 5.
- 10.

- Son ejemplos de derivados útiles de los polímeros de adición: a) derivados del tipo monoalcohol, obtenidos sometiendo monoalcohol y óxido de propileno y/u óxido de etileno a polimerización por adición; b) derivados del tipo diol, obtenidos sometiendo un diol, tal como etilenglicol o propilenglicol, a polimerización por adición y óxido de propileno y/u óxido de etileno; c) derivados del tipo poliol, obtenidos sometiendo a polimerización por adición un alcohol que tiene por lo menos tres grupos hidroxilo en la molécula, tal como glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol o sorbitol y óxido de propileno y/u óxido de etileno; d) derivados de tipo fenol, obtenidos sometiendo a polimerización por adición un alquilfenol con un alquilo que tiene por lo menos 3 átomos de carbono y óxido de propileno y/u óxido de etileno;
- 15.
- 20.
- 25.

- e) derivados uretanados que no tienen grupo isocianato libre y obtenidos haciendo reaccionar un polímero de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno con un compuesto isocianato, tales como isocianato de fenilo, diisocianato de toluileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de hexametileno o diisocianato de isoforona; y f) ésteres que no tienen grupo carboxilo libre y obtenidos haciendo reaccionar un polímero de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno con por lo menos un ácido graso de aceite no secante, semisecante o secante, ácido abiético o ácido de resina similar, y anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido succínico, ácido adípico o un ácido carboxílico similar. - - - - -
- 5.
- 10.

- Según esta invención, el componente B, es decir el poliéster, se utiliza en una cantidad preferentemente de 0,5 a 30% en peso, y más preferentemente, de 3 a 20% en peso, basado en el componente A como sólido, es decir la resina neutralizada soluble en agua o dispersable en agua. Con menos del 0,5% en peso, el componente B no logra actuar eficazmente para mejorar el aspecto del recubrimiento y la estabilidad, mientras que si se utiliza más del 30% en peso del componente B el recubrimiento resultante tendrá insuficientes dureza y resistencia al agua. - - - - -
- 15.
- 20.

- Los objetivos de esta invención pueden lograrse por medio de composiciones de recubrimiento preparadas de modo que comprendan los componentes A y B. - - - - -
- 25.

Otros agentes bloqueadores útiles son acetoacetatos, malonatos, acetilacetona y compuestos similares que tienen un grupo metileno activo, o derivados de los mismos.

- Los compuestos poliisocianato parcialmente bloqueados pueden prepararse haciendo reaccionar el compuesto poliisocianato con menos de un equivalente del agente bloqueador con calentamiento a 20-120°C, preferentemente a 40-100°C. Puede utilizarse un disolvente del tipo éster, tal como monoetiléteracetato o etilacetato de etilenglicol, o un disolvente del tipo cetona, tal como ciclohexanona o dietilcetona, que es inerte respecto al grupo isocianato, para que la reacción se realice suavemente. - - - - -
- 5.
- 10.

- Las composiciones de recubrimiento preparadas según esta invención pueden contener además una resina catiónica o no iónica soluble en agua o dispersable en agua, como otro componente vehículo, en una cantidad tal que no origine una reducción de resistencia a la corrosión. La cantidad es usualmente de hasta 20% en peso calculada como sólidos y basado en el total de sólidos de la resina. Son ejemplos de las resinas catiónicas o no iónicas solubles en agua o dispersables en agua útiles la resina fenólica metilolada, la resina de melamina metilolada, poliacrilamida, polivinilpirrolidona, acetato de polivinilo, éster polivinílico, copolímero de metacrilato de dialquilaminoetilo o de metacrilato de dialquilaminopropilo, producto de reacción de una amina secundaria y copolímero de metacrilato de glicilo, etc.
- 15.
- 20.
- 25.

Las composiciones de recubrimiento preparadas según esta invención, aunque utilizables como composiciones no coloreadas, se utilizan usualmente con la adición de pigmentos. - - - - -

5. Son ejemplos de pigmentos útiles los utilizados normalmente para composiciones de recubrimiento electroforético, tales como rojo de óxido de hierro, bióxido de titanio, negro de carbón, arcilla, mica y pigmentos colorantes y extensores. Estos pigmentos pueden utilizarse en cualquier cantidad deseada. Las presentes composiciones pueden contener además otros aditivos tales como surfactantes usuales que se utilizan para composiciones de recubrimiento electroforético catiónico. - - - - -
- 10.

15. Las composiciones de recubrimiento preparadas según esta invención lo son por dispersión de un pigmento en el componente neutralizado A, adición del componente B a la dispersión junto con otras resinas que puedan utilizarse, a voluntad, y disolución o dispersión de la mezcla en agua o, alternativamente, por dispersión del pigmento en una mezcla de un componente no neutralizado A y el componente B, neutralización de la mezcla resultante y dilución de la mezcla con agua. - - - - -
- 20.

25. Las composiciones de recubrimiento electroforético preparadas según esta invención se ajustan a un pH de 3 a 8 y preferentemente de 5 a 7, mediante el uso del mencionado

ácido orgánico o inorgánico soluble en agua. Usualmente, el ácido se utiliza en menos de 1,0 equivalentes y preferentemente de 0,1-0,6 equivalente respecto al valor amina de la resina. - - - - -

5. La concentración total de resina de las composiciones preparadas según la presente invención es preferentemente de 3 a 30% y más preferentemente de 5 a 15% en peso.-

10. Las composiciones preparadas según la presente invención pueden utilizarse para una operación de recubrimiento electroforético mediante el uso de un aparato corriente bajo las condiciones empleadas en general para tal operación. Sin embargo, es preferible utilizar la pieza a recubrir como cátodo y una placa de carbón como ánodo. - - - -

15. La película de recubrimiento formada en el cátodo se cuece y endurece usualmente a 140-250°C y preferentemente a 170-220°C. - - - - -

20. Las composiciones preparadas según la presente invención son adecuadas para el recubrimiento de planchas de acero ordinario, tratadas con fosfato de zinc y también para el recubrimiento de planchas de acero tratadas con fosfato de hierro y de planchas de acero no tratadas que son propensas a la corrosión. Dan suficiente resistencia a la corrosión sin contener compuesto de cromo hexavalente. Esto es una ventaja que no la han proporcionado las composiciones

convencionales de recubrimiento electroforético. Además, las composiciones preparadas según la presente invención son adecuadas para el recubrimiento de planchas de acero recubiertas con zinc, planchas de acero recubiertas con estaño y substratos fabricados a base de aluminio, cobre y aleaciones de cobre. - - - - -

Esta invención se describirá a continuación con mayor detalle con referencia a los ejemplos, a los que no queda limitada la invención. - - - - -

10. Las partes y porcentajes dados en los Ejemplos lo son todos en peso. - - - - -

Ejemplo 1

15. Se disolvieron 500 partes de resina epóxido del tipo bisfenol A (marca: "EPIKOTE 1001", producto de Shell Chemical Co.), que tenía un equivalente epóxido de unos 500, en 210 partes de monoacetato de monoetiléter de etilenglicol con calentamiento y luego se dejó reaccionar con 105 partes de dietanolamina a 100°C durante 2 horas y con 25 partes de ácido graso de aceite de linaza a 180°C durante 5 horas para obtener un aducto de resina epóxido-amina modificada que tenía un valor amina de 86. Luego se añadió gota a gota monoetiléter de etilenglicol (90 partes) a 174 partes de diisocianato de tolueno [2,4-TDI = 80%, 2,6-TDI = 20% (TDI significa diisocianato de tolueno)] a 60°C durante un

período de 2 horas y la mezcla se hizo reaccionar además durante 2 horas, dando 264 partes de isocianato parcialmente bloqueado. El compuesto se añadió al aducto y la mezcla se hizo reaccionar a 80°C durante 1,5 horas para obtener una composición de resina básica que tenía un valor amina de 50 y que contenía 81% de sólidos. - - - - -

A 123 partes de la composición se les añadieron 10 partes de polipropilenglicol que tenía un peso molecular medio numérico de 4.000, 3,2 partes de ácido acético glacial y 114 partes de agua desionizada para preparar una composición según esta invención que contenía 40% de sólidos.-

Ejemplo 2

En 250 partes de monoetiléter de etilenglicol (de nominado a continuación "Cellosolve") se disolvieron con calentamiento 425 partes de resina epóxido del tipo bisfenol A (marca: "EPIKOTE 1004", producto de Shell Chemical Co.) que tenía un equivalente epóxido de unos 950. Se añadió etilendiamina (30 partes) a la disolución, a 40°C y de una vez, y la mezcla se hizo reaccionar a 50°C durante 4 horas y después a 80°C durante 2 horas. El producto resultante se hizo reaccionar entonces con ácido graso de aceite de resina (90 partes) a 160°C durante 2 horas y con el mismo poliisocianato parcialmente bloqueado (100 partes) que se ha utilizado en el Ejemplo 1 a 50°C durante 1 hora para obtener una composición de resina básica que tenía un valor de amina de 100

- y que contenía 72% de sólidos. A 139 partes de la composición se le añadieron con agitación 7,2 partes de ácido láctico y 104 partes de agua desionizada. La mezcla se diluyó hasta una concentración de sólidos de 40%. A 250 partes de la dilución se le añadieron 5 partes de poliéter del tipo triol (marca: "New Pol T-1.4500", Sanyo Chemical Industry Co. Ltd., Japón) que tiene un peso molecular medio de 4.500 y preparado sometiendo trimetilolpropano, óxido de propileno y óxido de etileno a una reacción de adición, y 82 partes de agua desionizada para preparar una composición según esta invención que contenía 40% de sólidos. - - - - -
- 5.
- 10.

Ejemplo 3

- A 250 partes de resina epóxido del tipo novolaca-fenol (marca: "DEN 442", producto de Dow Chemical Co., U.S.A.) que tenía un equivalente epóxido de unos 250 se les añadieron 100 partes de butilcellosolve y 105 partes de una mezcla de ácido linólico conjugado (45-50% en peso), ácido linólico (38-43% en peso), ácido oleico (7-9% en peso) y ácido graso saturado (3-5% en peso) y los ingredientes se mezclaron conjuntamente con calentamiento a 120°C y se hicieron reaccionar hasta que el valor ácido alcanzó cero. Se añadió dietanolamina (66 partes) a la mezcla de reacción y la mezcla resultante se hizo reaccionar durante 1,5 horas. Luego se añadieron 25 partes del mismo poliisocianato parcialmente bloqueado utilizado en el Ejemplo 1 y la mezcla se hizo reaccionar a 90°C durante 2 horas para obtener una compo
- 15.
- 20.
- 25.

sición de resina básica que tenía un valor amina de 75 y que contenía 80,5% de sólidos. - - - - -

5. A 124 partes de la composición se le añadieron 3,5 partes de ácido propiónico y 120 partes de agua desionizada para preparar una dispersión acuosa catiónica (componente A). Luego se esterificaron de la manera usual, para obtener un compuesto poliéster, 7,2 partes de ácido graso de aceite de coco y 20 partes de un poliéster de tipo fenol (marca: "Noigen EA", Dai-ichi Kogyo Seiyaku K.K.) obtenido
10. sometiendo octilfenol y óxido de etileno a polimerización por adición. Se añadió agua desionizada a 5 partes del compuesto, dando una composición preparada según esta invención que contenía 40% de sólidos. - - - - -

Ejemplo 4

15. En 200 partes de ciclohexanona se disolvieron, con calentamiento, 100 partes de resina epóxido del tipo bisfenol A (marca: "EPIKOTE 1004", producto de Shell Chemical Co.) que tenía un equivalente epóxido de unos 915. Se añadió dietilamina (26,4 partes) a la disolución y la mezcla se hizo
20. reaccionar a 90°C durante 2 horas. A la mezcla de reacción se le añadieron 90 partes de poliamida del tipo ácido dímero (marca: "Tohmide #240", Fuji Chemical Industry Co. Ltd.) que tenía un valor amina de 330 y una viscosidad de 2.000 CPS. La mezcla se calentó a 110°C durante 1 hora y se hizo reaccionar a 60°C durante 1 hora con 100 partes de isocianato
- 25.

- parcialmente bloqueado obtenido haciendo reaccionar 135 partes de cellosolve con 174 partes de diisocianato de toluileno. A 200 partes de la mezcla de reacción resultante se le añadieron 5,5 partes de ácido acético, 160 partes de agua desionizada y 7,5 partes de polipropilenglicol que tenía un peso molecular medio numérico de 1.000, con lo que se preparó una composición según esta invención que contenía 40% de sólidos. - - - - -
- 5.

Ejemplo 5

10. Se preparó una mezcla con calentamiento de 200 partes de resina epóxido del tipo bisfenol A (marca: "EPON 828", producto de Shell Chemical Co.) que tenía un equivalente epóxido de unos 200, 51 partes de diisopropanolamina y 170 partes de acetato de cellosolve y se hizo reaccionar
15. a 80°C durante 3 horas para obtener un aducto de resina epóxido-amina. Luego se añadieron gota a gota 74 partes de n-butanol a 164 partes de diisocianato de toluileno a 50°C en un período de 2 horas y la mezcla se hizo reaccionar a 60°C durante 2 horas, dando 238 partes de la resina de isocianato
20. parcialmente bloqueado. El aducto se hizo reaccionar con la resina a 70°C durante 2 horas. A la mezcla de reacción se le añadieron 100 partes de poliamida de tipo alquileno-poliamida-ácido dímero (marca: "Versamid 115" Dai-ichi General Industry Co. Ltd.) que tenía un valor amina de 220 y una
25. viscosidad de 60.000 CPS y la mezcla se hizo reaccionar a 80°C durante 2 horas. A la mezcla resultante se le añadieron

- 10 partes de poliol poliuretanoado obtenido haciendo reaccionar 20 partes de polipropilenglicol (peso molecular: 1.000) con 2,4 partes de diisocianato de toluileno a 100°C durante 4 horas. A 124 partes de la mezcla se les añadieron 2,5 partes de ácido hidroxiaético y 60 partes de agua desionizada por lo que se preparó una composición según esta invención que contenía 40% de sólidos. - - - - -
- 5.

Ejemplo 6

- En 200 partes de acetato de cellosolve se disolvieron con calentamiento 500 partes de resina epóxido del tipo bisfenol [marca: "Araldite 6071", Ciba-Geigy (Japan) Ltd.] que tenía un equivalente epóxido de 485 y se añadieron 73 partes de dietilamina a la disolución a 80°C. La mezcla se hizo reaccionar a 115°C durante 2 horas, dando un aducto de resina epóxido-amina que tenía un valor de amina de 90 y entonces se mezcló con 50 partes de resina poliamida (marca: "Epokly H104" Mitsui-Toatsu Chemical Industry Co. Ltd.) que tenía un valor amina de 300 y una viscosidad de 450 poises (a 25°C). Luego se hicieron reaccionar 190 partes del isocianato parcialmente bloqueado obtenido haciendo reaccionar 168 partes de diisocianato de hexametileno con 94 partes de fenol a 120°C durante 3 horas con el aducto a 90°C durante 1 hora para preparar una composición de resina básica que tenía un valor amina de 90 y que contenía 80,5% de sólidos. A 124 partes de la composición se les añadieron 4,0 partes del ácido hidroxiaético y 120 partes de agua desio-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- nizada, dando una dispersión de resina acuosa catiónica (componente A). A 250 partes de la dispersión se les añadieron 59 partes de agua desionizada y 2,5 partes de poliol poliuretano preparado haciendo reaccionar 20 partes de polipropilenglicol (peso molecular: 2.000) con 2,6 partes de isocianato parcialmente bloqueado a 120°C durante 4 horas, preparándose el isocianato parcialmente bloqueado por bloqueo de diisocianato de tolueno con cellosolve. La mezcla resultante fue una composición preparada según esta invención y que contenía 40% de sólidos. - - - - -
- 5.
- 10.

Ejemplo 7

- En 120 partes de metilisobutilcetona se disolvieron, con calentamiento, 200 partes de resina epóxido del tipo bisfenol (marca: "EPON 828", producto de Shell Chemical Co.) que tiene un equivalente epóxido de unos 200 y se añadieron 42 partes de dietanolamina a la disolución, a 100°C. La mezcla se hizo reaccionar a 105°C durante 2 horas, dando un aducto de resina epóxido-amina que tenía un valor amina de 120. - - - - -
- 15.

- La mezcla de reacción se mezcló con 100 partes de resina de poliamida preparada por medio de ácido dimérico y etilendiamina, que tenía un valor amina de 100 y un punto de fusión de unos 50°C. Entonces se añadieron 150 partes de poliisocianato parcialmente bloqueado (preparado haciendo reaccionar un mol de "Desumodur L" con 2 moles de fenol) y
- 20.
- 25.

la mezcla se hizo reaccionar a 60°C durante 2 horas. - - -

5. A 120 partes del aducto se les añadieron 4,0 partes de ácido acético, 223 partes de agua desionizada, 5,0 partes de poliéster del tipo triol (marca: "GP-3.000", producto de Sanyo Chemical Industry Co. Ltd.) que tenía un peso molecular de 3.000 y preparado por aducción de óxido de propileno con glicerina, con lo que se obtuvo una composición preparada según esta invención que contenía 40% de sólidos. - - - - -

10. Ejemplos 1 a 7 de Comparación

Se prepararon composiciones similares de la misma manera que los Ejemplos 1 a 7, respectivamente, excepto que no se utilizó el poliol poliéster. - - - - -

15. Se preparó un baño electroforético (13% de sólidos) a partir de cada una de las composiciones acuosas catiónicas de los Ejemplos 1 a 7 y de los Ejemplos 1 a 7 de Comparación por adición al mismo de 18 partes de rojo de óxido de hierro, 9 partes de arcilla y 3 partes de silicato de plomo por 100 partes de la composición, amasado de la mezcla en un molino de bolas durante 20 horas y dilución de la mezcla con agua. Los paneles de acero tratados con fosfato de hierro se sometieron a una operación de recubrimiento electroforético en el baño, a tensiones variables, durante 3 minutos, luego se enjuagaron con agua y después se cocie-

20.

ron a 180°C durante 30 minutos. La estabilidad de la composición se determinó dejando que la composición permaneciera en la atmósfera a 30°C durante 1 mes con agitación y utilizándola después para una operación de recubrimiento electroforético de la misma manera que anteriormente, compensándose la pérdida por evaporación con agua desionizada. - - - -

Los resultados se dan en las Tablas 1 y 2 siguientes. - - - - -

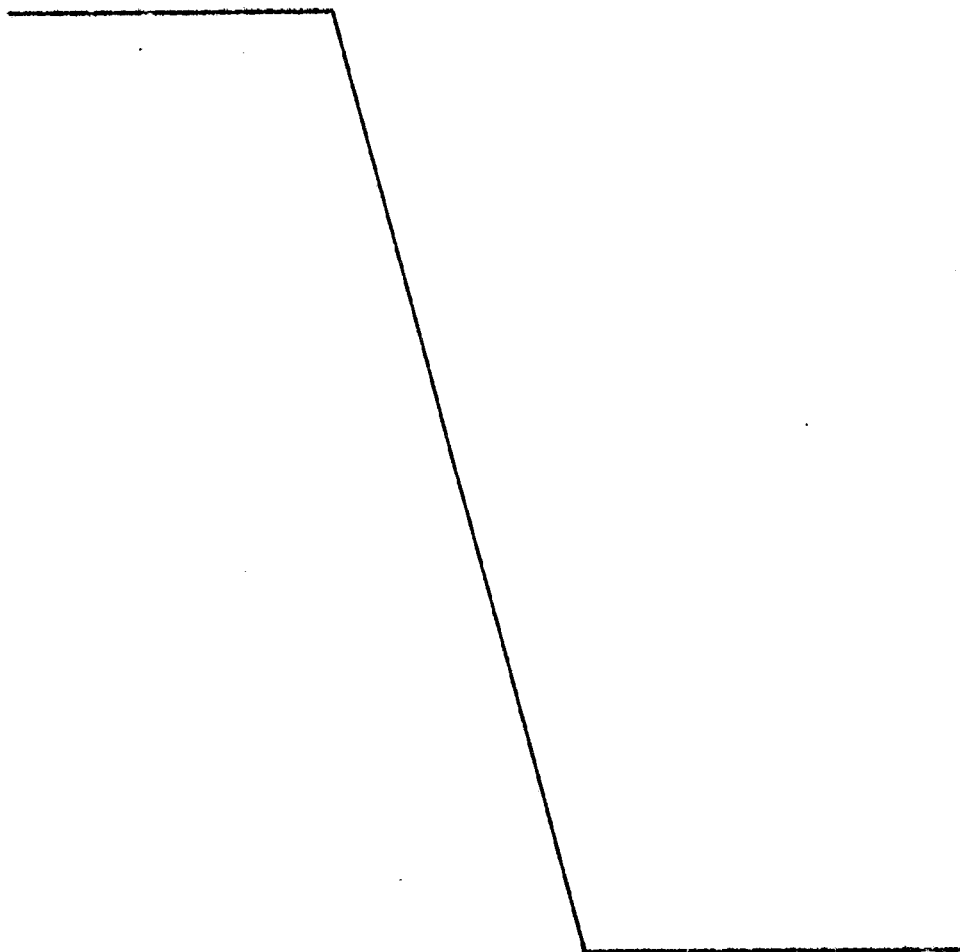


Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 1 Comp.	Ej. 2	Ej. 2 Comp.	Ej. 3	Ej. 3 Comp.	Ej. 4	Ej. 4 Comp.
Propiedades del baño (30°C) pH	5,3	5,3	6,5	6,45	6,1	6,0	7,1	7,05
Conductividad específica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2000	2150	1200	1320	2380	2500	1550	1600
Características electroforéticas Tensión que da 25 μ de espesor de película	150	200	250	300	150	200	300	350
Lisura superficial (#1)	A	C	B	D	A	C	A	B
Propiedades de la película Resistencia a la pulverización de sales (h) (#2)	360	300	500	400	240	240	900	720
Resistencia al agua (40°C, 40 días)	Sin cam bio	Sin cam bio	Sin cam bio	Sin cam bio	Sin cam bio	Sin cam bio	Sin cam bio	Sin cam bio
Estabilidad Tensión que da 25 μ de espesor de película	100	Min gu- na	300	Min gu- na	220	300	320	Min gu- na
Lisura superficial	B	-	B	-	B	D	A	-

Tabla 2

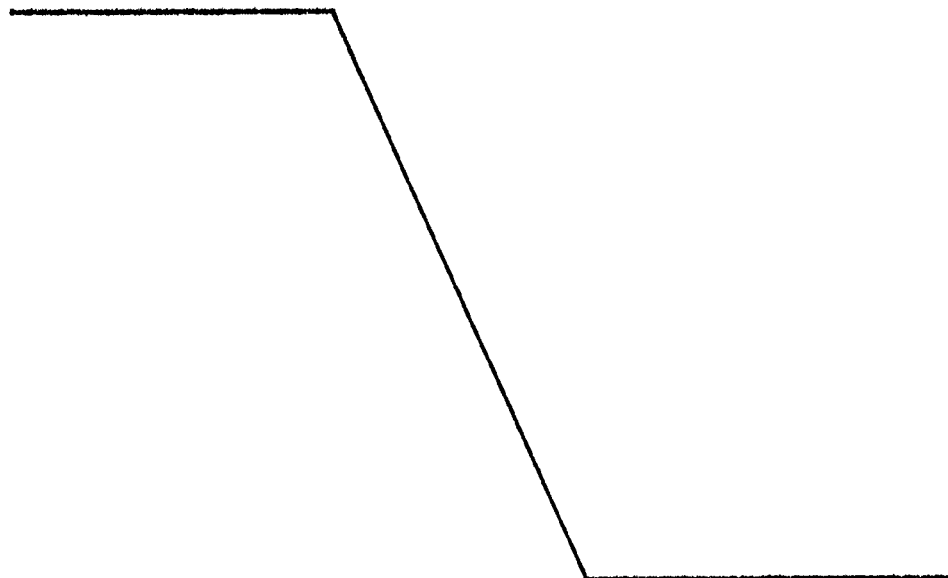
	Ej. 5	Ej. 5 Comp.	Ej. 6	Ej. 6 Comp.	Ej. 7	Ej. 7 Comp.
Propiedades del baño (30°C) pH	5,9	5,8	6,8	6,7	6,6	6,6
Conductividad específica ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	2380	2440	1300	1500	3100	3250
Características electroforéticas Tensión que da 25 μ de espesor de película	145	160	150	200	150	175
Lisura superficial ($\#1$)	A	A	B	A	A	A
Propiedades de la película Resistencia a la pulverización de sales (h) ($\#2$)	720	600	500	400	720	600
Resistencia al agua (40°C, 40 días)	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio	Sin cambio
Estabilidad Tensión que da 25 μ de espesor de película	190	250	200	350	200	250
Lisura superficial	A	C	B	C	A	C

Notas:

- (#1) A: muy buena
- B: buena
- C: ligeramente mala
- 5. D: piel de naranja por toda la superficie

- (#2) El tiempo que tarda la película en desprenderse en una anchura de por lo menos 3 mm (según ASTM D 2803) o la frecuencia de vesículas que sobrepasa la norma de vesiculación nº 8, media (según ASTM D 714). - - - - -
- 10.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de composiciones de recubrimiento electroforético catiónico, caracterizado porque una resina soluble en agua o dispersable en agua que se prepara neutralizando con un ácido productos de adición de poliisocianato parcialmente bloqueado y productos de reacción, preparándose dichos productos de reacción por medio de la reacción de ácido graso y/o poliamida con aductos preparados por reacción de una resina epóxido con un compuesto amino básico, y un polímero de adición de óxido de etileno y/u óxido de propileno y/o derivados de los polímeros de adición, teniendo los polímeros y sus derivados un peso molecular medio numérico de 500 a 10.000 y teniendo una solubilidad de hasta 60 partes en peso en 100 partes en peso de agua a 25°C, se incorporan conjuntamente.
- 5.
- 10.
- 15.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina epóxido se prepara a partir de bisfenol A y epíclorhidrina. - - - - -

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto amino básico es un compuesto amino alifático soluble en agua. - - - - -

20.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos de reacción son compuestos que se preparan haciendo reaccionar una resina epóxido, un

compuesto amino básico y un ácido graso y/o poliamida, siendo el ácido graso por lo menos un ácido graso de aceite de cárcamo, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de resina, ácido graso de aceite de semillas de algodón, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de tung, ácido graso de aceite de oiticica y ácido graso de aceite de castor deshidratado. - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la poliamida se obtiene por reacción de por lo menos un ácido ftálico, ácido adípico y ácido sebáico, y por lo menos una etilendiamina, hexametildiamina, distilentriamina, trietilentetramina, propilendiamina y butilendiamina. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos de adición se preparan haciendo reaccionar los productos de reacción con un compuesto poliisocianato parcialmente bloqueado, teniendo el compuesto poliisocianato parcialmente bloqueado en la molécula no más de un grupo isocianato libre y por lo menos un grupo isocianato bloqueado como media. - - - - -

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los productos de adición son productos de reacción de: - - - - -

(i) un compuesto preparado haciendo reaccionar una resina epóxido, un compuesto amino básico y un ácido graso y/o poliamida, siendo el ácido graso por lo menos un ácido elegido de entre ácido graso de aceite de cárcamo, ácido graso de aceite de linaza, ácido graso de aceite de soja, ácido graso de aceite de resina, ácido graso de aceite de semillas de algodón, ácido graso de aceite de coco, ácido graso de aceite de tung, ácido graso de aceite de oicitica y ácido graso de aceite de castor deshidratado, y - - - - -

5.

(ii) un compuesto poliisocianato parcialmente bloqueado que tiene en la molécula no más de un grupo isocianato libre y por lo menos un grupo isocianato bloqueado como media. - - - - -

10.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros de adición o sus derivados tienen un peso molecular medio numérico de 700 a 5.000. - -

15.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polímeros de adición o sus derivados tienen una solubilidad de 20 a 60 partes en peso en 100 partes en peso de agua a 25°C. - - - - -

20.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los derivados de los polímeros de adición son compuestos preparados modificando los polímeros de adición con un monocalcohol, diol, alcohol que tiene por lo

menos tres grupos hidroxilo en la molécula, alquilfenol con un alquilo que tiene por lo menos ocho átomos de carbono, compuesto isocianato o ácido carboxílico. - - - - -

9. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace que la composición contenga de 0,5 a 30% en peso del componente polímero de adición (citado en segundo lugar en la reivindicación 1) basado en el componente resina soluble (citado en primer lugar en la reivindicación 1). - - - - -

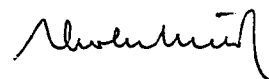
10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hace que la composición comprenda además una resina catiónica o no iónica soluble en agua o dispersable en agua en una cantidad de hasta 20% en peso calculada como sólidos y basada en los sólidos totales de la resina. - - - - -

15. 13.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO ELECTROFORETICO CATIONICO". - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de treinta y dos hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID - 6 ABR. 1977

P.A. M. CURELL SUÑOL



mcm/maf.