

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 12	NUMERO 460628	13 AI
22		FECHA DE PRESENTACION 11 JUL. 1977	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
A 5283/76 del 19-7-1976 AUSTRIA reivin. 1,2,4,5,6,7,8, y 15.		
A 8066/76 del 29-10-1976 AUSTRIA reivin. 3.		
A 8067/76 del 29-10-1976 AUSTRIA reivin. 9,11,12.		
A 9454/76 del 20-12-1976 AUSTRIA reivin. 10,11, 13 y 14.		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F, C25D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
Procedimiento para la preparaci3n de aglutinantes auto-reticulables para lacas de electro-inmersi3n depositables cat3dicamente.		
71 SOLICITANTE (ES)		
VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT. (sociedad austriaca).		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
A-1010 WIEN (AUSTRIA) Johannesgasse 14.		
75 INVENTOR (ES)		
1) Georg PAMPOUCHIDIS. 2) Wolfgang DAIMER. 3) Helmut HONIG. (los tres de nacionalidad austriaca).		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.		

POOR
QUALITY

1 El objeto del presente invento es la fabricación de aglu-
tinantes que, después de la neutralización con ácidos,
son diluibles con agua, depositables eléctricamente en
el cátodo y reticulables por polimerización térmica sin
componentes adicionales.

5 La deposición electroforética de resinas artificiales y
materias plásticas, también denominada esmaltado de elec-
tro inmersión, si bien se conoce desde hace mucho tiempo
sólo ha alcanzado en los últimos años importancia técni-
ca como procedimiento de revestimiento. Los aglutinantes
10 hoy usuales para la deposición eléctrica, contienen re-
sinas de ácido policarboxílico, que están neutralizadas
con base. Estos productos se depositan en el ánodo. A con-
secuencia de su carácter ácido son sensibles frente a
ataques corrosivos como por sales y especialmente álcali.
Además, los revestimientos de tales aglutinantes, a con-
secuencia de los iones metálicos, disueltos anódicamente
desde el sustrato, tienden a la decoloración, formación
de manchas y otras variaciones químicas.

15 De la bibliografía se conoce una serie de aglutinantes
que presentan agrupaciones neutralizables por ácido y
por la acción de la corriente eléctrica pueden depositar
se sobre piezas de labor conectadas catódicamente.

20 Como problema más potencial en los aglutinantes de este
tipo, resultó ser la falta de los usuales medios auxilia-
res de reticulación, que están dados en la deposición
anódica por la presencia de una película más o menos
fuertemente ácida, respectivamente por el oxígeno que se
30

1 produce en el ánodo. Los usuales aglutinantes, hechos de-
positables por la introducción de grupos amino sobre cé-
2 todos, requieren, por lo tanto, adicionalmente catalizado-
res ácidos, que hacen posible la reacción con los compo-
5 nentes de reticulación como amino-resinas o fenol-resinas.
Está claro que estas sustancias influyen negativamente so-
bre la estabilidad del baño, la posibilidad de tratamien-
to y las propiedades de película. Tal posibilidad está
descrita, por ejemplo, en la memoria de patente suiza 575
10 987 (=alemana 2360098=Británica 14 13 054).
De la memoria expositiva de patente alemana 21 31 060 se
conocen medios de revestimiento, que están compuestos de
resinas de poliamina y polisocianato enmascarado. En es-
te caso está presente un sistema de dos componentes, por
15 lo que en muchos casos se manifiestan problemas con la
estabilidad del baño. Además, para el endurecimiento por
medio de los grupos de isocianatos enmascarados, se nece-
sitan altas temperaturas y prolonga dos tiempos de endu-
recimiento. Además, tienen que evaporarse los medios blo-
20 queadores de isocianato durante el endurecimiento, lo que
producen contaminación de las instalaciones de estufado
y del medio ambiente. Los residuos, que quedan en la pe-
lícula de estas materias, naturalmente, que tienen una
25 influencia negativa sobre las propiedades de la película.
Se describen sistemas semejantes también en la patente
francesa 22 85 434 (=alemana 25 41 234) y alemana 26 03
666).
30 Además, se conoce de la memoria expositiva de patente

1 alemana 22 52 536 la fabricación de aglutinantes deposita-
bles catódicamente de aductos de resinas de epoxido-ami-
na y de productos conteniendo isocianato, procedentes de
5 diisocianatos y alcoholes. También en este caso se necesi-
tan, para una suficiente formación de película, altas tem-
peraturas y prolongados tiempos de endurecimiento. Tam-
bién es inconveniente que los productos de desprendimien-
to de uretano molesten al medio ambiente o afectan a las
10 propiedades de los revestimientos como componentes iner-
tes.

Finalmente se mencionan también en la memoria de la paten-
te de EE.UU. 3.883.483/ respectivamente 39 39 051 en re-
15 lación con aglutinantes catódicos, productos de reacción
de uretano. En este caso se obtienen, a partir de alcoho-
les, diisocianatos e hidroxialquilacrilatos, productos
que, como monómeros polimerizables, se utilizan para la
preparación de copolimerizados. La formación de película
20 se efectúa por desprendimiento de uretano, manifestándose
en ello de nuevo los inconvenientes arriba descritos.

Ahora se ha encontrado, que pueden prepararse aglutinan-
tes para lacas de electroinmersión, depositables catódi-
camente que son autoreticulables, es decir, que no necesi-
25 tan ningún componente adicional de reticulación y evi-
tan los inconvenientes de los productos del estado de la
técnica, cuando se hace reaccionar una resina de base por-
tadora de grupos amino, que además presenta átomos de hi-
drógeno reactivos con isocianato, con un producto previo
30 de isocianato insaturado y se transforma la resina de

POOR
QUALITY

1 uretano básica insaturada, por neutralización parcial con ácido, en una forma soluble en agua.

El presente invento describe según esto, un procedimiento para la fabricación de aglutinantes autoreticulables para lacas de electro-inmersión catódicamente depositables, que se caracteriza porque una resina portadora de grupos amino y de grupos hidroxilo y/o carboxilo, se hace reaccionar con un producto de reacción, portador de un grupo de isocianato libre, de un diisocianato o poliisocianato aromático y/o alifático y/o cicloalifático y monómeros α, β -estilénicamente insaturados, que contienen por lo menos un átomo de hidrógeno reaccionable con isocianato y contienen la agrupación



y por neutralización parcial o completa con ácidos inorgánicos y/o orgánicos se transforman en una forma diluible con agua. La cantidad del producto previo del monoisocianato insaturado se elige de tal modo que por 1.000 unidades de peso molecular se obtienen por lo menos 0,5 dobles enlaces, preferentemente 0,5 - 2,5 dobles enlaces. Los aglutinantes, según el invento, son autoreticulables y se endurecen por polimerización térmica de los dobles enlaces α, β -insaturados. Las películas obtenidas se caracterizan especialmente por buena resistencia contra agentes químicos, agua, álcali y corrosión.

30 Los revestimientos, según el invento, presentan además

1 una serie de ventajas. Por la elección correcta de las
resinas de base conteniendo grupos amino, puede influir-
se, por una parte, sobre las propiedades de los revesti-
mientos, y por otra parte, sobre la basicidad del siste-
ma, que puede ajustarse de tal modo que después de neutra-
lización parcial, ya en un alcance de pH de 6-8 esp posi-
ble la dilución con agua, respectivamente la precipite-
ción eléctrica. Por ello se evitan, tanto problemas con
la estabilidad del baño, como también con una posible co-
rrosión de la instalación de deposición o estufado por
los ácidos liberados.

Una ventaja especial de los revestimientos obtenidos, se-
gún el invento, es que no necesitan ninguna clase de com-
ponentes de endurecimiento y que para el endurecimiento
no son necesarios catalizadores ácidos, por lo que se evi-
tan los inconvenientes y las dificultades, que se manifiestan
con estos componentes.

Además, es ventajoso que, por el tipo y la cantidad de
los productos previos conteniendo isocianato polimerizado
empleado, son variables las propiedades y en especial la
densidad de reticulación de los revestimientos dentro de
amplios límites. Por ello, según la finalidad de aplica-
ción, también puede regularse la deseada flexibilidad de
las películas.

Además, es ventajoso que las soluciones acuosas de la nue-
va clase de aglutinantes presenten una buena conductibi-
lidad, pero la película depositada eléctricamente presen-
te un buen aislamiento. Por ello es posible la deposición

1 con alta tensión lo que, a su vez, representa una de las condiciones previas para una buena penetración.

5 Además, es una ventaja esencial que los aglutinantes, en el sentido del presente invento, presenten exclusivamente dobles enlaces en la posición terminal o en posición lateral. Por ello es posible el endurecimiento por polimerización térmica a temperatura relativamente baja y con breve tiempo de estufado.

10 Finalmente es de gran importancia que el endurecimiento de los revestimientos, según el invento, se efectúe por polimerización térmica de dobles enlaces C = C. Por esta reticulación de C - C los revestimientos obtenidos presentan una muy buena resistencia frente al agua, agentes químicos y otras influencias corrosivas.

15 Para las resinas de base han llegado a conocerse muchas posibilidades de síntesis con diferentes primeras materias para introducir grupos amino básicos en macromoléculas. En lo que sigue, se indicará una breve revisión sobre las diferentes posibilidades de síntesis.

20 Un grupo de macromoléculas con átomos de nitrógeno básico, se forma por la reacción de adición de grupos epóxido con aminas secundarias.

25 Las más conocidas primeras materias conteniendo grupos epóxido, cuya característica común es la existencia de estructuras según la siguiente fórmula



30

POOR QUALITY

1 son los glicidiléteres de fenoles, especialmente de 4,4 -
 bis (hidroxifenil)-propano (bisfenol A). Son igualmente
 bien conocidos los glicidiléteres de condensados de fenol-
 formaldehído del tipo de Novolak, glicidiléteres de áci-
 do alifático, aromático o cicloalifático monocarboxílico,
 5 respectivamente policarboxílicos, glicidil éteres de dio-
 les, respectivamente polioles alifáticos o cicloalifáti-
 cos, copolimerizados de glicidil éster de ácido (met) -
 acrílico o productos de epoxidación de olefinas alifáti-
 cas, respectivamente ciclo-alifáticas. Se encuentra una
 descripción detallada de esta clase de materiales en la
 obra A. M. Paquin, compuestos de epóxidos y resinas de
 10 epoxi, Editorial. Springer 1958.

15 Son aminas secundarias adecuadas para la adición a grupos
 epóxidos, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina, así co-
 mo sus homólogos más altos, respectivamente isómeros. Son
 especialmente adecuadas alcohol-aminas secundarias, como
 por ejemplo, diatanolamina, diisopropanolamina, así como
 sus homólogos más elevados, respectivamente isómeros. Pue-
 20 den mencionarse además aminas secundarias cíclicas, como
 por ejemplo, etilamina, morfolina, piperidina. Los dos
 participantes en la reacción y las proporciones de cantida-
 des entre sí se eligen de tal modo que en una adición
 25 equivalente la macromolécula posea suficientes átomos bá-
 sicos de nitrógeno para dar por resultado, después de neu-
 tralización parcial, un producto final diluible en agua.
 Un exceso de amina secundaria en general se prefiere me-
 30 nos, ya que el mismo ya no participe en la constitución

1 de la macromolécula deseada.

Una forma de ejecución especialmente favorable, que tiene como base compuestos de epóxidos, se caracteriza porque se emplean como resinas portadoras de grupos amino e hidroxilo, productos de reacción de 2 moles de compuestos de diepóxidos, 1 mol de un ácido dicarboxílico alifático y 2 moles de una amina secundaria, preferentemente de una dialcanolamina secundaria.

Por esta forma de ejecución se consiguen mejorar las propiedades de los aglutinantes, especialmente respecto a la calidad de la superficie y de las propiedades mecánicas, por lo que naturalmente se incluye también la protección contra la corrosión.

Se necesita una consideración especial de las condiciones de viscosidad en la reacción de reticulación al estufar, por ello, ya que en el cátodo, en la deposición eléctrica se produce una cantidad relativamente grande de hidrógeno, que no puede escapar sin más desde la película húmeda altamente viscosa. Estas inclusiones de gas, cuando el aglutinante al estufar no presenta ningún curso óptimo producen películas porosas con estructura superficial más o menos fuerte.

Las resinas de base, empleadas según esta forma de ejecución, se preparan haciendo reaccionar, en una primera etapa 2 moles de un compuesto de diepóxido con un mol de un ácido dicarboxílico alifático, a temperaturas desde 100 hasta 160°C hasta un número de ácido de prácticamente 0 y seguidamente el diepóxido modificado producido se hace

POOR
QUALITY

1 reaccionar con 2 moles de una diamina, a temperaturas de 80-160°C. También se obtienen productos muy uniformes cuando se efectúa la reacción de todos los componentes simultáneamente a temperaturas de 100 hasta 160°C.

5 Los compuestos de dióxido preferidos son, en este caso, los diglicidiléteres de fenoles, especialmente productos de reacción de 4, 4'-bis (-hidroxifenil)-propano (bisfenol A) respectivamente sus derivadas hidruradas o alquil-sustituidas o halogeno-sustituidas, con epiclorhidrina.

10 Se utilizan como ácidos dicarboxílicos alifáticos aquellos con por lo menos 3 átomos de C en la cadena principal, como ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido secláico, ácido sebáico, ácido tetradecandicarboxílico, así como los isómeros ramificados de tales ácidos. Pertenecen a las dialcanolaminas preferentemente empleadas, dietanolamina, dipropanolaminas, dibutanolaminas, así como sus isómeros y homólogos superiores. Como dialquilaminas secundarias pueden emplearse dimetilamina, dietilaminas, así como sus homólogos superiores, respectivamente isómeros, así como aminas secundarias cíclicas como por ejemplo, etilenimina, morfolina, piperidina.

25 Otro grupo de macromoléculas, con átomos de nitrógeno básico, se prepara por copolimerización de monómeros básicos adecuados con hidroxialquil- (met) acrilato, preferentemente en presencia de otros compuestos copolimerizables. Tales monómeros básicos pertenecen al grupo de

30

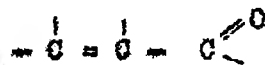
1 los ésteres de ácido (met) acrílico. Individualmente pueden mencionarse, por ejemplo N,N-dimetil-aminoetil (met) acrilato. Otros monómeros adecuados, con átomos básicos de nitrógeno son por ejemplo, vinilpiridina, N-vinilimidazol, N-vinilcarbazol. También estos compuestos están presentes como copolimerizados con hidroalquil (met) acrilatos y preferentemente con otros ésteres de ácido (met)-acrílico, amidas de ácido (met) acrílico, productos vinil-aromáticos, como estireno, viniltolueno, ~~metil~~estireno y otros.

5
10
15
20 Otro grupo de macromoléculas con átomos básicos de nitrógeno son oxazolinas sustituidas, que se obtienen por ejemplo, por condensación ciclizante de amino-alcoholes como tris-hidroxi-metilaminometano ó 2-amino-2-hidroxi-metil-1,3-propanodiol, con ácidos carboxílicos alifáticos o macromoléculas conteniendo carboxilos. Una exposición comprensiva de esta oxazolinas se indica en la obra J.A. Frump, Chemical Reviews, 1971, volumen 71, nº. 5, páginas 483-505.

25
30 Otro grupo de macromoléculas, átomos básicos de nitrógeno se forma por reacción de adición de sustancias conteniendo grupos de anhídrido con monoalcanol-aminas, especialmente dialquilalcanolamina, por ejemplo, dimetil o dietiletanolamina. La reacción de adición se efectúa, bajo formación de semi-éster, a 50-150°C, preferentemente a 90-120°C y es exotérmica. Son adecuados como materiales de partida, derivados de anhídrido de ácido succínico o aductos de Diels-Alder, como pueden prepararse

1 por ejemplo, por adosamiento de anhídrido de ácidos maléi-
 cos a compuestos con dobles enlaces aislados o conjugados.
 Cuentan en este grupo, por ejemplo, aductos del anhídrido
 de ácido maléico a aceites insaturados, ácidos grasos y
 5 ácidos resínicos, a polimerizados de dieno, resinas insa-
 turadas de hidrocarburos y semejantes. Igualmente pueden
 utilizarse copolimerizados, que contienen estructuras de
 anhídrido, como copolímeros de estireni-anhídrido de áci-
 do maléico en este sentido.

10 Como productos previos de monoisocianatos insaturados se
 emplean productos de reacción de di- o poliisocianatos aro-
 máticos, alifáticos o cicloalifáticos o mezclas de estos
 compuestos con monómeros estilénicamente insaturados, que
 contienen por lo menos un átomo de hidrógeno reaccionable
 15 con isocianatos y la agrupación



20 La reacción se efectúa a temperaturas de 20 hasta 80°C,
 preferentemente de 30 hasta 60°C. Las proporciones de
 cantidades de ambos participantes en la reacción se eligen
 de tal modo que el producto previo de isocianato, como
 promedio, contiene un grupo de isocianato libre.

25 Son adecuados como di- o poliisocianatos poliisocianato
 aromático, como 2,4-respectivamente 2,6-toluidiisoc-
 cianato, 4,4'-difenilmetanodisocianato, difenilmetilme-
 tan-4,4'-diisocianato, naftilen-1,5-diisocianato, trife-
 nilmetan-4,4'', 4''-trisisocianato; o isocianatos cicloali-

30

1 fáticos como isoforondisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato y los isocianatos alifáticos como trimetil-hexametilen-1,6-diisocianato, tris-hexametilen-triisocianato. Se utilizan como monómeros α, β -insaturados para la reacción con poliisocianatos preferentemente hidroxi-alquil-
5 ésteres del ácido acrílico o metacrílico, pudiendo contener el resto de alquilo de 2 a 10 átomos C, por ejemplo, hidroxietilacrilato; hidroxietilmetaacrilato; 2-hidroxipropilacrilato; 2-hidroxipropilmetaacrilato; 4-hidrobutilacrilato; 4-hidroxibutilmetaacrilato; tripropilenglicolmonaacrilato; tripropilenglicolmonometacrilato.

Además, pueden hacerse reaccionar compuestos α, β -insaturados conteniendo carboxilo con desprendimiento de CO_2 , con poliisocianato, por ejemplo, ácido acrílico o metacrílico, semi-ésteres de ácido maléico de anhídrido de ácido maléico y monoalcoholes con 1 hasta 6 átomos de C. Otro grupo de monómeros comprende los compuestos α, β -insaturados, portadores de grupos amida, en tanto que todavía lleven un átomo de hidrógeno activo. Pertenecen a ellas, por ejemplo, (met) acrilamina y los correspondientes derivados.

La puesta en práctica del procedimiento según el invento se efectúa de tal modo que las resinas de partida conteniendo grupos amino, arriba mencionados, eventualmente disueltas en disolventes inertes al isocianato, se hacen reaccionar con la cantidad deseada del producto previo del isocianato a temperaturas de 20-80°C, preferentemente de 40 a 60°C. Aproximadamente a 50°C la reacción termina

1 después de aproximadamente 1 hora y las temperaturas más bajas tienen que prolongarse correspondientemente el tiempo de reacción.

5 En otras formas de ejecución especiales, puede elevarse a un grado óptimo la calidad de la superficie, así como las propiedades mecánicas y protectoras contra corrosión.

10 Por una parte, esto puede efectuarse porque se introduce por reacción en la resina portadora de grupos amino y de grupos hidroxilo y/o carboxilo, adicionalmente al producto

de reacción polimerizable de hidroxil-acrilato-isocianato, de 10 hasta 100% molar (referido a la suma de los grupos hidroxilo y carboxilo todavía libres) de un producto

15 de reacción, portador de un grupo libre de isocianato de un diisocianato o poliisocianato alifático y/o aromático y/o cicloalifático y un monoalcohol insaturado y/o saturado con por lo menos 6 átomos de C.

20 Por otra parte, esto puede efectuarse porque se introduce, por reacción en la resina portadora de grupos amino y de grupos hidroxilo y/o carboxilo, adicionalmente al

producto de reacción polimerizable de hidroxil-acrilato-isocianato, de 10 a 100% molares (referido a la suma de los grupos hidroxilo y carboxilo todavía libres), de un

25 producto de reacción, portador de un grupo libre de isocianato, de un di- o poliisocianato alifático y/o aromático y/o cicloalifático y de un ácido monocarboxílico

insaturado y/o saturado, por lo menos con 6 átomos de C. La reacción de los componentes adicionales puede ejecutarse simultáneamente después de la reacción con el pro-

30

1 ducto de reacción de hidroxiacrilato-isocinnato, y se
efectúa de la manera arriba indicada.

En otra forma de ejecución, la resina de base también
puede ser modificada con ayuda de un producto de reacción
5 común de un mol de diisocianato, 0,4 hasta 0,9 mol de un
hidroxiacrilato y/o metacrilato y 0,1 hasta 0,6 mol de
un monoalcohol adecuado, respectivamente de un ácido mo-
nocarboxílico adecuado, por lo menos con 6 átomos de C.
Las cantidades de los participantes en la reacción se eli-
gen de tal modo, que corresponda a un mol de diisociana-
10 to, un mol de la mezcla de hidroxí (met) acrilato y mo-
noalcohol, respectivamente ácido monocarboxílico.

Pueden emplearse como monoalcoholes de cadena más larga,
insaturados, por ejemplo, 10-undecan-1-ol; 9 o-octade-
15 cen-1-ol (oleilalcohol); 9 t-octadecan-1-ol (elaidilalco-
hol); 9c, 12 o-octadecadien-1-ol (linoleilalcohol); 9c,
12c, 15c-octadecatrien-1-ol (linolenilalcohol); 9c-eico-
cen-1-ol (gadoleil alcohol); 13 o-docosan-1-ol (eruca al-
20 cohol); 13 t-docosan-1-ol (brasilalcohol).

Igualmente pueden emplearse monoalcoholes saturados, por
lo menos con 6 átomos de C, en un volumen adecuado para
la mejora de las propiedades de extensibilidad que pue-
den introducirse. Como tales entran en consideración, por
25 ejemplo; hexanol, nonanol, decanol y sus ulteriores ho-
mólogos, como dodecanol (lauril alcohol), octadecanol
(estearil alcohol) etc. así como algunos alcoholes como
2-etilhexanol, 2-pentilnonanol, 2-decil-tetradecanol y
30 otros compuestos conocidos bajo el nombre de alcoholes

1 de Guarbet.

5 La reacción de estos monoalcoholes con el diisocianato o
poliisocianato o mezclas de tales compuestos para la pre-
paración de este producto previo adicional se efectúa a
temperaturas de 20 hasta 80°C, preferentemente de 30. has-
ta 60°C. El componente de ácido graso plastificante adi-
cional se prepara por reacción de di- o poliisocianatos
aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos o mezclas de es-
tos compuestos con ácidos monocarboxílicos de cadenas
10 más largas, saturados o insaturados por lo menos con 6
átomos de C, por ejemplo, ácido n-caprónico, ácido iso-
nonoico, ácido palmítico, ácido oléico, ácido linoléico,
ácido linolénico, ácido esteárico a temperaturas de 20
hasta 90°C, preferentemente de 40 hasta 70°C con despran-
dimiento de CO₂. Como ulteriores ácidos monocarboxílicos
insaturados, respectivamente saturados, pueden emplearse
semi-ésteres de anhídridos de ácidos dicarboxílicos ali-
fáticos, cicloalifáticos o aromáticos y monoalcoholes sa-
20 turados o insaturados.

25 Los amino-grupos de los medios de revestimiento, según
el invento, se neutralizan parcial o totalmente con áci-
dos orgánicos y/o inorgánicos, por ejemplo, ácido fósmi-
co, ácido acético, ácido láctico, ácido fosfórico y se-
mejantes y después de ello se diluye con agua. El grado
de neutralización depende, en cada caso individual, de
las propiedades del aglutinante empleado. Las composicio-
nes preferidas de aglutinante permiten ya a un valor pH
30 de 4 a 9, preferentemente 6 a 8, la dilución, respecti-

1 vamente la dispersión en agua.

La concentración del aglutinante en agua depende de los parámetros del procedimiento en el tratamiento en el procedimiento de electro-inmersión y está situada en el alcance desde 3 hasta 30% de peso, preferentemente de 5 hasta 15% de peso. La preparación que llega a la elaboración eventualmente también puede contener diferentes materiales aditivos como pigmentos, cargas, medios superficiales activos y semejantes.

5

10 En la deposición, la masa de revestimiento acuosa, conteniendo aglutinantes según el invento, se pone en contacto con el ánodo, eléctricamente conductivo y un cátodo eléctricamente conductivo, revistiéndose la superficie del cátodo con el medio de revestimiento. Pueden revestirse diferentes sustratos, eléctricamente conductivos, especialmente sustratos metálicos, como acero, aluminio, cobre y semejantes, pero también materiales metalizados y otros provistos de un revestimiento conductible.

15

20 Después de la deposición, se endurece el revestimiento a temperatura aumentada. Para el endurecimiento se emplean temperaturas desde 130 hasta 200°C preferentemente desde 150 hasta 180°C. El tiempo de endurecimiento importa desde 5 hasta 30 minutos preferentemente desde 10 hasta 25

25 minutos.

Los siguientes ejemplos explicarán el invento sin limitar el mismo.

Fabricación de los productos previos de monoisocianato.

30 El isocianato se colocó previamente en un adecuado reci-

1
5
10
15
20
25
30

plante de reacción y con exclusión de humedad se añadió, por goteo, el monómero reactivo a isocianato respectivamente el mono-alcohol o el ácido monocarboxílico a 25 hasta 35°C durante 1 hora. Seguidamente el producto inicial se calentó lentamente a 70°C y se agitó durante otra hora a esta temperatura.

La composición de los distintos productos previos está compendiada en la tabla titulada "productos previos". Los productos iniciales de la reacción contienen, como promedio, en cada caso, un equivalente de grupos libres de isocianato.

Productos previos

Nr.	Canti- dad.	y tipo del (g) und Art des isociana- to.	Canti- dad (g)	y tipo del par- ticipa de rea- cción.
A	174	Toluilendiiso- cianato.	130	Hidroetilmetaacri- lato.
B	174	Toluilendiiso- cianato.	130	Hidroxi-propilacri- lato.
C	174	Toluilendiiso- cianato.	144	Hidroxi-butilacri- lato.
D	174	Toluilendiiso- cianato.	86	Acido acrílico
E	174	Toluilendiiso- cianato.	172	Monobutiléster / ácido maléico.
F	174	Toluilendiiso- cianato.	85	Metacrilamida.
G	222	Isoforondiiiso- cianato.	116	Hidroxi-etilacri- lato.
H	168	Hexametilendi- socianato.	130	Hidroxi-etilmeta- acrilato.
I	174	Toluilendiiso- cianato.	144	Nonanol

Nr.	Canti- dad (g)	y tipo del und Art des isocianato.	Canti- dad (g)	y tipo del parti- cipe de reacción.
K	174	Toluilendi- socioanato.	268	Oleilalcohol
L	174	Toluilendi- socioanato.	266	Linoleilalcohol
M	174	Toluilendi- socioanato.	91	Hidroxiethylmeta- acrilatos. (0,7)
			80,5	oleilalcohol (0,3)
N	174	Toluilendi- socioanato.	200	Acido laurico
O	174	Toluilendi- socioanato.	278	Acido linoléico
P	174	Toluilendi- socioanato.	242	Semíster de anhí- drido de ácido ma- láico e hidroxi- butilacrilato.
R	174	Toluilendi- socioanato.	91	Hidroxiethylmeta- acrilatos. (0,7)
			84,6	Acido oléico (0,3)

Explicación de las abreviaturas en las tablas siguientes.

20 EPH A : resina de epóxido líquida en base de bisfenol A
[4,4'bis (hidroxifenil) propano] con un equivalente epoxi de 180-190.

25 EPH B : resina de epóxido sólida en base de bisfenol A
con un punto de fusión de 64-74°C y un equivalente de epoxi de 450-500.

EPH C : resina de epóxido altamente viscosa en base de bisfenol A con un equivalente epoxi de aproximadamente 260.

30 COP I : polimerizado de solución, preparado, de manera

1 conocida en solución al 60% en AEG LAC de 250 partes de
estilacrilato, 250 partes de metilmetacrilato, 116 partes
de n-butilacrilato, 284 partes de glicidilmetacrilato y
100 partes de estireno.

5 EPB : polibutadieno epoxidizado, usual en el mercado, con
un equivalente epoxi de alrededor de 300, una viscosidad
de alrededor de 700 cp/50°C y un peso molecular medio de
alrededor de 1.500.

10 COP II : polimerizado de solución, preparado de manera
conocida, de 250 partes de metilmetacrilato, 250 partes
de estilacrilato, 250 partes de N,N-dimetilaminoetilacri-
lato, 250 partes de hidroxietilmetacrilato en una solu-
ción de 430 partes de AEG LAC.

15 OPE I : poliéster de oxanolina preparando según la memo-
ria de patente austriaca 309.624 de 273 partes de dime-
tiltereftalato, 312 partes de neopentilglicol, 363 par-
tes de ácido adípico y 225 gramos de tris-(hidroximetil)-
aminometano.

20 COP III : copolimerizado de estireno y anhídrido de ácido
maléico con un peso molecular de aproximadamente 2.000 y
un equivalente de anhídrido de ácido maléico de alrededor
de 500.

25 PEA : aducto de anhídrido de ácido maléico a un polibu-
tadieno líquido con más de 60% de cis-1,4- más de 25% de
trans 1,4- y menos de 3% de doble enlace de vinilo, un
peso molecular de alrededor de 1.500 y una viscosidad de
alrededor de 750 mPa.s (20°C) importando la proporción
30 de polibutadieno-anhídrido de ácido maléico 8 : 1 (per-

tes de peso) y el equivalente de anhídrido de ácido málico, resultante de ello, importa alrededor de 500.

DOLA : Dietanolamina

DIPA : Diisopropanolamina

DMEA : Dimetiletanolamina

DPA : Diisopropilamina

DBA : Diisobutilamina

AEGLAC : Monoetilenglicolmonoetilésteracetato

AEAC : Etilacetato

DMF : Dimetilformamida

API : Acido adipico

SUB : Acido subérico

FKP : Contenido de cuerpos sólidos en % de peso.

Ejemplos según el invento.

Ejemplos 1-12

Estos ejemplos describen reacciones de productos previos de epóxido-amina con productos previos de monoisocianato. En un recipiente de reacción, equipado con agitador, embudo de goteo, termómetro y refrigerante de reflujo, se hace reaccionar completamente a temperatura aumentada el compuesto de epóxido, eventualmente en presencia de un disolvente inerte al grupo isocianato como monoetilenglicolmonoetilésteracetato (etilglicolacetato) que se añade con la amina secundaria en el plazo de 1 hora. El producto de reacción se mezcla con el producto previo de monoisocianato y con exclusión de humedad se hace reaccionar a temperaturas de 50 hasta 60°C durante el plazo de 1 a 2 horas hasta un valor de NCO de 0.

Al utilizar compuestos de epóxido de líquidos, como por ejemplo en el Ejemplo 1, puede efectuarse la reacción con la amina sin disolventes.

En este caso el producto de reacción se diluye con el disolvente previsto.

Las proporciones de cantidades y condiciones de reacción para estos ejemplos están resumidos en la Tabla 1.

T a b l a 1

Compuesto de epóxido	Aminas sec.		Condi- ciones de reacción		Produ- to pre- vio de mancoiso- cianato	Condi- ción de reacción.			
	Disolventes.	sec.	de reacción	FKP		Valor NCO=O			
TI- po	Can- dad (g)	TI- po	Can- dad (g)	Tem- peratura h/°C	Tem- peratura h/°C	Can- tidad (g)	TI- po	Horas	Temp. °C.
1 EPH 360 A AE- 142 GLAC		DOLA 210		1/80- 1/130 90	1/130 80%	380 A(80%)	1-2	50-60	
2 Como ejemplo 1						325 D(80%)	1-2	50-60	
3 Como ejemplo 1						432 E(80%)	1-2	50-60	
4 EPH 360 A AE- 142 GLAC		DPA 202		1/80- 1/130 90	1/130 80%	380 A(80%)	1-2	50-60	
5 EPH 950 B AE- 500 GLAC		DOLA 210		1/100- 1/150 110	1/150 70%	867 B(70%)	1-2	50-60	
6 Como ejemplo 4						732 F(70%)	1-2	50-60	
7 Como ejemplo 4						852 H(70%)	1-2	50-60	
8 COP 1000 I AE- 520 GLAC		DOLA 210		1/140	1/140 70%	682 G(70%)	2	60	
9 Como ejemplo 8						725 G(70%)	2	60	

1	Compues- to de espé- rido		Aminas sec.		Condi- ciones de reacción.		FKP	Produc- to pre- vio de monociao- ciano	Condicón de reacción.		
	Disolventes.								Valor	NCO=O	
5	B	Ti- po	Can- ti- dad (g)	Ti- po	Can- ti- dad (g)	Adi- ción h/°C	Rea- ción pos- terior h/°C	Can- ti- dad (g)	Ti- po de so- lu- ción en AE- AC	Horas	Temp. °C.
10			10 COP 1000 I AE- GLAC	520 DBA	528	1/140	1/140	70% 682	C(70%)	2	60
			11 EPB 600 AEGGLAC	215 DIPA	266	1/100 -110 1/140		80% 380	A(80%)	1-2	50-60
			12	Como ejemplo 9				423	G(80%)	1-2	50-60

Ejemplos 13-16:

15 Los ejemplos 13 a 16 describen productos de reacción de productos previos conteniendo átomos básicos de nitrógeno con un producto previo de monocianato.

20 La preparación de estos productos se efectuó análogamente a la manera descrita en los Ejemplos 1-12 para esta etapa del procedimiento. Las cantidades y condiciones de reacción están resumidas en la tabla 2.

T a b l a 2

25	Producto previo básico Disolvente.		FKP (%)	Producto previo de isocianato.		Horas	Temp. °C
	Tipo	Canti- dad (g)		Tipo	Canti- dad (g)		
30	13 COP	1000 II AE- GLAC	70	A, 70 646	2	60	

1	Producto previo básico Disolvente.			Producto previo de isocianato.		Condiciones de reacción hasta valor NCO=0	
	Tipo	Canti- dad (g)	PKP (%)	Tipo 1%	Canti- dad (g)	Horas	Temp. °C.
5	14 COP II AEG LAC	1000 430	70	G, 70	752	2	60
	15 OPE I AEG LAC	960 410	70	B, 70	868	2 - 3	70
	16 OPE I AEG LAC	960 410	70	G, 70	966	2 - 3	70

10

Ejemplos 17-20:

Los ejemplos 17 hasta 20 describen los productos de reacción de compuestos portadores de grupos de anhídrido con alcanolaminas y productos previos de monoisocianato insaturados. La disolución del compuesto de anhídrido se hace reaccionar a temperatura de 120-150°C con la alcanolamina hasta que un número de ácido, que corresponde al semiester y este producto se hace reaccionar aproximadamente a 60°C con el producto previo de monoisocianato hasta un valor de NCO de 0.

15

20

Las proporciones de cantidades y condiciones de reacción pueden observarse en la Tabla 3.

T a b l a 3

25	Compues- to de an- hídrido Disolven- te.		Alcanola- mina.		Condi- ciones de rea- cción.		Compues- to de mo- noisocia- nato		Condi- ción de rea- cción hasta va- lor NCO=0	
	Tipo	Can- tidad (g)	Tipo	Can- ti- dad (g)	Temp. °C	SZ mg KOH/g	Ti- po 1) %	Can- ti- dad res (g)	Tem- p. °C.	

30

1	Compuesto de anhídrido		Alceno- lamina	Condiciones de reacción			Compues to de monoiso- cianato		Condi- ción de reac- ción en hasta ve- lor HCO=O	
	Disolvente			Temp. °C.	SZ mg KOH /g	Tipo (%)	Can- ti- dad (g)	Temp. Horas °C.		
5	Tipo	Can- ti- dad (g)	Tipo	Can- ti- dad (g)	Temp. °C.	SZ mg KOH /g	Tipo (%)	Can- ti- dad (g)	Temp. Horas °C.	
	17 COP III AE- GIAC	1000 504	DMEA	178	140	95	0,70	910	3	60
10	18 COP III AE- GIAC	1000 504	DMEA	178	140	95	0,70	853	3	60
	19 PBA AEGLAC	1000 504	DMEA	178	135	95	0,70	868	3	60
15	20 PBA AEGLAC	1000 504	DMEA	178	135	95	0,70	966	3	60

1) de solución AEAC.

Ejemplos 21-28:

Los ejemplos muestran la utilización de productos de reacción de dióxido - ácido-dicarboxílico-amina, como resina de base.

En un recipiente de reacción, equipada con agitador, embudo goteador, termómetro y refrigerante de reflujo, se le añade al compuesto de óxido eventualmente en presen- cia de un disolvente inerte al grupo isocianato como monoetilenglicolmonoetiletaracetato (etilglicolacetato) el ácido dicarboxílico y la amina secundaria y seguidamen- te se hace reaccionar totalmente a 100-160°C. El produc- to de reacción se mezcla con el producto previo de mono-

1
5
10
15
20
25
30

isocianato y con exclusión de humedad se hace reaccionar a temperaturas de 50-60°C durante 1 hasta 2 horas hasta un valor NCO de 0. La reacción del compuesto de epóxido con el ácido dicarboxílico y la amina secundaria también puede efectuarse en etapas de reacción separadas, sin que por ello se influyan esencialmente sobre los resultados. Las cantidades de los componentes, así como las condiciones de reacción, se resumen en la tabla 4.

T a b l a 4

Compuesto de epóxido	Disolvente	Acido dicarboxílico	Aminas secundarias	Producto previo de monoisocianato	Condiciones de reacción	Velor NCO=0		
Ti- po- dad (g)	Can- ti- po (g)	Ti- po- dad (g)	Can- ti- po (g)	Ti- po- dad (g)	Can- ti- dad (g)	Tipo- de solu- ción en AE- AC.	Horas	Temp. °C.
21 EPH A AE- GLAC	720 270	ADI	146	DO- LA	210 80%	760 A (80%)	1-2	50-60
22	Como ejemplo 1				846 G (80%)		2	60
23	Como ejemplo 1				745 H (80%)		2	60
24 EPH A AE- GLAC	720 286	ADI	146	DI- PA	266 80%	760 B (80%)	1-2	50-60
25 EPH A AE- GLAC	720 279	SUB	174	DO- LA	210 80%	760 A (80%)	1-2	50-60
26	Como el ejemplo 5				760 B (80%)		1-2	50-60
27 EPH C	1040 582	SUB	174	DO LA	210 70%	868 A(70%)	1-2	50-60
28	Como el ejemplo 7				70% 868 B(70%)		1-2	50-60

1
5
10
15
20
25
30

1

Ejemplos 29-37:

Los ejemplos muestran la utilización de productos previos de monoisocianatos plastificantes, de isocianatos y monoalcoholes.

5

En un recipiente de reacción, equipado con agitador, embudo goteador, termómetro y refrigerante de reflujo, se añade al compuesto de epóxido, eventualmente en presencia de un disolvente inerte al grupo isocianato, como monoetilenglicolmonoetiléteracetato (etilglicolacetato), la amina secundaria en el plazo de 1 hora y seguidamente se hace reaccionar totalmente a temperatura aumentada. El producto de reacción se mezcla con productos previos de monoisocianato y se hace reaccionar con exclusión de humedad a temperaturas de 60-70°C durante 1 a 3 horas hasta un valor de NCO de 0. La reacción con los productos previos de isocianato, también puede ejecutarse en dos etapas, es decir, primeramente con el tipo polimerizable y seguidamente con el tipo plastificante. Los resultados no se modifican por ello prácticamente.

10

15

20

Las proporciones de cantidades y condiciones de reacción están resumidas en la Tabla 5.

T a b l a 5

25

Compuesto de Epóxido Aminas Productos previos de Monoisocianato
Disolvente secundarias nate polimerizable plastificante.

Tipo	Can- ti- dad (g)	Ti- po	Can- ti- dad(g)	PK	Can- ti- dad sol en AERC)	Tipo	Can- ti- dad	Ho- ras	Temp. °C.
29 EPH A AEGIAC143	360 143	DO- LA	210	80%	A(80%) 380	1(100%)	159	2	60-70

30

	Compuesto de Epóxido		Aminas secundarias		Productos previos de Monoisocianato polimerizable plastificante					
	Ti- po	Can- ti- dad (g)	Ti- po	Can- ti- dad (g)	PK Can- ti- dad	Ti- po (% sol en AEAC)	Can- ti- dad	Tipo	Horas	Temp. °C.
5	30 EPH A AE- GLAC	360 143	DO- LA	210	80% 380	B(80%)	221	K(100%)	2	50-70
10	31 EPH A AE- GLAC	360 143	DO- LA	210	80% 424	B(80%)	220	L(100%)	2-3	70
	32 EPH A AE- GLAC	360 157	DI- PA	266	80% 397	C(80%)	159	L(100%)	2	60-70
15	33 EPH B AE- GLAC	950 500	DO- LA	210	70% 870	A(70%)	442	K(100%)	2	60-70
	34 EPH B AE- GLAC	950 500	DO- LA	210	70% 908	C(70%)	440	L(100%)	2	60-70
	35 EPH B AE- GLAC	950 500	DO- LA	210	70% 966	G(70%)	440	L(100%)	2-3	70
20	36 EPH B AE- GLAC	950 500	DO- LA	210	70% 852	H(70%)	440	L(100%)	2-3	70
	37 EPH A AE- GLAC	360 143	DO- LA	210	70% 610	M(80%)	Producto previo com- binado.		2	60-70

25 Ejemplos 38-43:

Los ejemplos muestran la utilización de productos previos de monoisocianatos plastificantes, de isocianatos y ácidos monocarboxílicos.

30 En un recipiente de reacción, equipado con agitador, em-

1 budo goteador, termómetro y refrigerante de reflujo, se
 añade al compuesto de epóxido, eventualmente en presencia
 de un disolvente inerte al grupo isocianato como mono-
 5 tilenglicolmonoetiletaracetato; (etilglicolacetato) la
 amina secundaria en el plazo de 1 hora y seguidamente se
 hace reaccionar completamente a temperatura aumentada. El
 producto de reacción se mezcla con los productos previos
 de monoisocianato y se hace reaccionar con exclusión de
 10 humedad a 60 hasta 70°C durante 1 hasta 3 horas, hasta
 un valor NCO de 0. La reacción con los productos previos
 de isocianato también puede efectuarse en dos etapas, es
 decir, primeramente con el tipo polimerizable y seguida-
 mente con el tipo plastificante. Los resultados no se ag-
 15 difican por ello prácticamente.
 Las proporciones de cantidades y condiciones de reacción
 están resumidas en la Tabla 6.

T a b l a 6

Compuestos de Epóxido		Aminas secundarias		Productos previos Monoisocianato polimerizable				Condiciones de reacción		
Disolvente								Valor NCO=0		
Ti- po	Can- dad (g)	Ti- po	Can- dad (g)	PK P.	Can- dad (g)	Ti- po (%) en AEAG	Can- dad (g)	Tipo (sol. 60% en DMF)	Horas	Temp. °C
38 EPH A AE- GLAC	360 143	DO- LA	210	80%	380	A(80%)	312	N	2	60-70

1	Compuestos de Epóxido		Aminas secundarias		Productos previos Monocianato polimerizable plastificante.				Condiciones de reacción		
	Disolvente	Valor NCO = 0									
5	Ti- po	Can- ti- dad (g)	Ti- po	Can- ti- dad (g)	FK E	Can- ti- dad (g)	Ti- po (%) sol en AEAC)	Can- ti- dad (g)	Tipo (sol. 60% en DMF	Horas	Temp. °C
	39 EPH A AE- GLAC	360 143	DO- LA	210	80%	380	B(80%)	354	0	2	60-70
10	40 EPH A AE- GLAC	360 157	DI- PA	266	80%	397	C(80%)	354	0	2	60-70
	41 EPH B AE- GLAC	950 500	DO- LA	210	70%	870	A(70%)	708	0	2	60-70
15	42 EPH B AE- GLAC	950 500	DO- LA	210	70%	908	C(70%)	644	P	2	60-70
20	43 EPH A AE- GLAC	360 143	DO- LA	210	70%	700	R(70%)	Producto previo combinado		2	60-70
<p><u>Ensayo de los aglutinantes, según los Ejemplos 1-43.</u></p> <p>De los aglutinantes, en cada caso, se mezclaron pruebas de 100 gr. de resina sólida con la cantidad de ácido indicada en la Tabla 7, y con agitación se completaron con agua desionizada hasta 1.000 gr. Las soluciones al 10% se depositaron cataforéticamente sobre diferentes substratos. El tiempo de deposición importó en todos los casos 60 segundos. Los substratos revestidos seguidamente se</p>											
30											

1 lavaron con agua desionizadas y se endurecieron a la temperatura indicada. El grosor de capa promediado de las películas estufadas importó 13-17 μ .

5 En la tabla 7 se indican resumidamente también los resultados del ensayo. Las columnas indicadas en la tabla están definidas como sigue:

1) Cantidad de ácido en gramos, por 100 gr. de resina sólida.

2) E : ácido acético, A : ácido fórmico, H : ácido láctico.

10 3) Medido en solución acuosa al 10%

4) ST : Chapa de acero, AL : aluminio, CU : cobre

5) Dureza de péndulo según König Din 53 157 (segundos).

6) Ebulición según Erichsen Din 53 156 (milímetros).

15 7) Indicación de la hora hasta la formación de óxido o de burbujas durante almacenaje en agua/40°C visible.

8) Ensayo de rociado con sal ASTM - B 117-64 : 2 mm. atq que en la sección transversal según el número de horas indicado. Para este ensayo se revistieron chapas de acero limpias, no tratadas previamente, revistiéndose con una laca pigmentada que, referida a 100 partes de peso de cuerpos sólidos de resina, contenía 20 partes de peso de pigmentos de silicato de aluminio y 2 partes de peso de hollín.

25

30

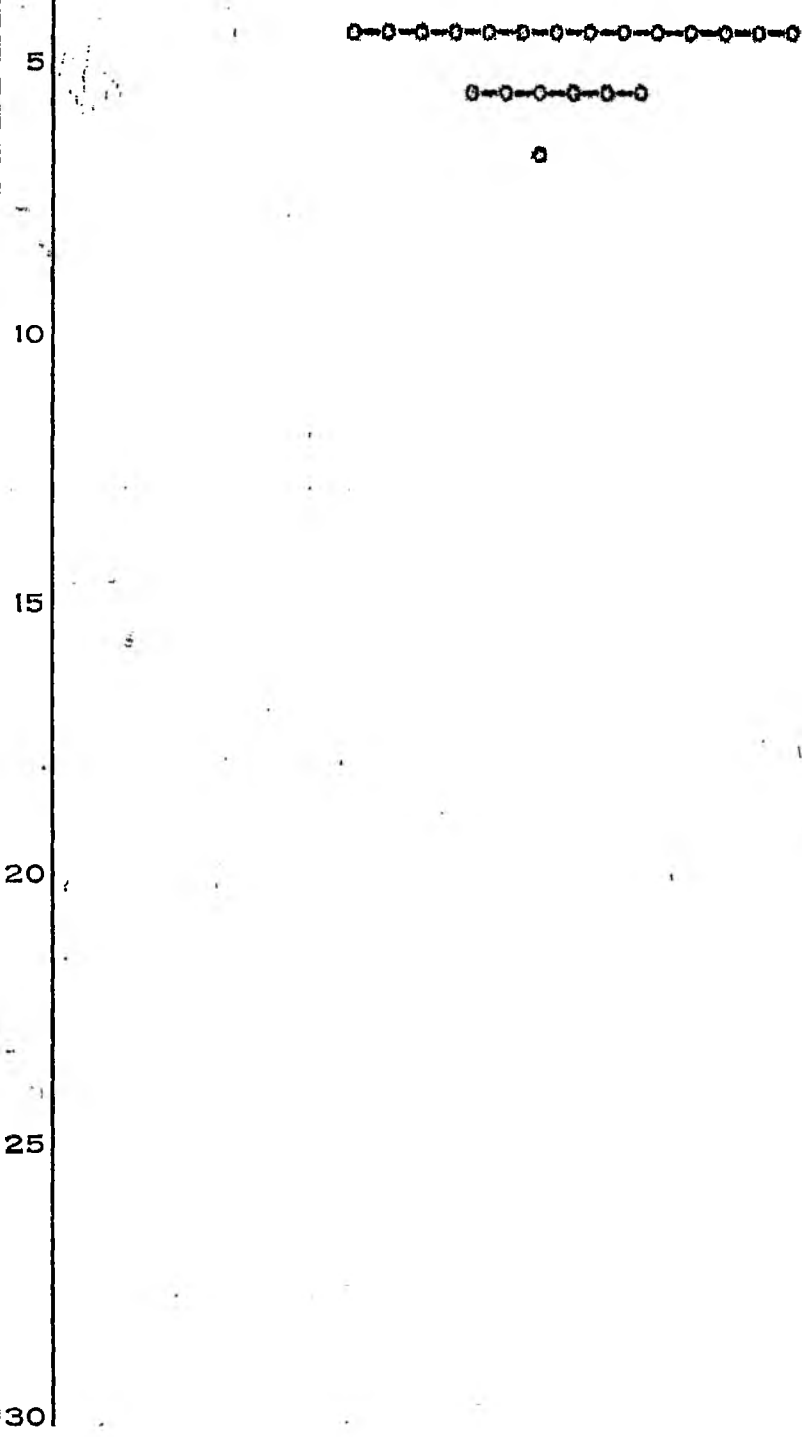
Neutralization										Reagentments										Empayo																																																																																																																																																																																																							
Can-	tl-	ph	Sub-	Vol-	Endu-	Dure-	Endu-	Reals-		Can-	tl-	ph	Sub-	Vol-	Endu-	Dure-	Endu-	Reals-		Can-	tl-	ph	Sub-	Vol-	Endu-	Dure-	Endu-	Reals-																																																																																																																																																																																															
1	3.8	E	6.9	SF	130	25/165	190	7.2	480/220	2	3.5	E	6.7	SF	120	25/170	195	7.0	240/120	3	3.5	E	6.8	SF	130	25/170	170	7.2	240/140	4	3.5	E	6.2	SF	130	25/175	180	6.8	360/140	5	3.8	E	7.3	SF	280	20/180	210	7.0	480/240	6	3.2	V	6.8	SF	250	25/180	195	6.7	240/190	7	3.5	V	6.5	SF	250	20/180	170	8.6	480/220	8	4.0	E	6.1	AL	290	20/175	170	7.1	480/---	9	4.0	E	6.0	AL	290	20/180	190	6.9	480/---	10	3.8	E	6.0	AL	270	25/180	175	7.0	480/---	11	3.8	E	6.0	SF	220	20/160	170	7.3	480/220	12	3.8	E	6.2	SF	230	20/160	185	7.0	480/220	13	4.2	E	6.1	SF	250	20/180	170	7.2	480/200	14	4.2	E	6.0	SF	270	20/180	190	7.0	480/240	15	4.5	H	5.5	CU	200	25/170	160	8.9	360/---	16	4.5	H	5.4	CU	220	20/180	180	8.6	360/---	17	3.5	E	6.1	SF	250	25/170	190	7.2	360/180	18	3.5	E	6.2	SF	250	25/170	175	8.1	360/160	19	3.5	E	6.6	SF	260	15/180	180	8.1	480/200	20	3.5	E	6.5	SF	270	15/180	190	7.7	480/220	21	3.2	E	6.2	SF	210	20/180	170	7.9	360/240	22	3.6	H	5.9	SF	230	25/180	175	8.1	360/200

1) Can- tl- ph
 2) Sub- Vol- Endu- Dure- Endu- Reals-
 3) to to min/ to
 4) when-
 5) ti-
 6) oton
 7/8) eta

Run	Neutralization		Investimento		Bussyo	
	Con- t- po	11- ph ³⁾	Sub- tra- voltage	Indu- reel- no 5)	Dura- fabry	Reels- ten- ole
23	3.4	E	6.1	220	20/180 160	9.2 360/220
24	3.8	E	6.0	230	20/180 170	8.3 480/360
25	3.8	M	6.2	250	25/180 165	8.9 360/220
26	3.8	M	6.2	250	25/180 160	8.9 360/220
27	3.6	M	6.1	270	25/180 175	8.3 360/320
28	3.6	M	6.1	270	25/180 170	8.2 360/320
29	3.6	E	6.0	190	25/180 155	7.5 240/120
30	3.8	M	6.1	210	20/180 170	8.3 360/180
31	4.2	M	5.8	230	25/180 180	8.5 360/140
32	4.0	M	6.0	230	25/180 150	7.8 240/120
33	3.8	E	6.0	250	20/180 185	8.1 480/360
34	4.2	M	6.3	260	20/180 170	8.2 480/320
35	4.5	M	6.2	260	25/180 180	7.8 480/240
36	4.5	M	6.2	230	25/180 160	8.2 360/180
37	3.8	E	6.0	200	20/180 175	8.0 360/240
38	3.6	E	6.0	190	25/180 155	7.5 140/100
39	3.8	M	6.1	210	20/180 170	8.3 260/180
40	4.0	M	6.0	230	25/180 150	7.8 240/120
41	3.8	E	6.0	230	20/180 185	7.1 380/260
42	4.5	M	6.0	160	20/180 170	7.2 180/120
43	4.0	E	5.8	180	20/180 175	8.0 260/140

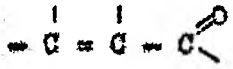
1) to min/ (4)
 2) to min- (6)
 3) to min- (7/8)

1 La presente patente de invención recaerá sobre las si-
guientes reivindicaciones.



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes auto-reticulables para lacas de electroinmersión depositables, ostóticamente, caracterizado porque una resina portadora de grupos amino y grupos hidroxilo y/o carboxilo, se hace reaccionar con un producto de reacción, portador de un grupo de isocianato libre de un di o poliisocianato aromático y/o alifático y/o cicloalifático y monómeros α, β -etilénicamente insaturados que contienen por lo menos un átomo de hidrógeno reactivo con isocianato y la agrupación



y se convierte, por neutralización parcial o total con ácidos inorgánicos y/u orgánicos, a una forma diluible con agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea, como resina de base, productos de reacción de compuestos portadores de grupos epóxidos con aminas secundarias y/o alcanolaminas secundarias y/o aminas secundarias cíclicas.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, como resina de base, se aplican productos de reacción de 2 moles, de un compuesto de diepóxido, 1 mol de un ácido dicarboxílico alifático y 2 moles de una amina secundaria, con preferencia de una dialcanolamina secundaria.

ME

- 1 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como resina de base se aplican copolimerizados de monómeros básicos con otros monómeros copolimerizados.
- 5 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como resina de base se aplican poliésteres portadores de grupos de oxazolona.
- 10 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como resina de base se aplican productos de reacción de polimerizados, portadores de grupos de anhídrido o condensados o compuestos de adición con monoisocianamina.
- 15 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la cantidad de producto previo de monoisocianato insaturado se elige de tal modo que, por mil unidades de peso molecular, se obtienen por lo menos 0,5 preferentemente 0,8-2,5 dobles enlaces.
- 20 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, caracterizado porque la reacción entre las resinas de base y el producto previo de monoisocianato se efectúa a 20-80°C preferentemente a 40-60°C, eventualmente en presencia de disolventes orgánicos inerte al grupo isocianato.
- 25 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se introducen, por reacción, en las resinas portadoras de grupos amino e hidroxilo, adicionalmente al producto de reacción de isocianato polimerizable, de 10 a 100% molares (referido a la suma de los grupos hidroxilo y carboxilo, que habían quedado libres)
- 30

ME

1 de un producto de reacción, portador de un grupo libre de
isocianato de un diisocianato o poliisocianato alifático
y/o aromático y/o cicloalifático y un monoalcohol insatu-
rado y/o saturado por lo menos con 6 átomos de C.

5 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9 caracte-
rizado porque se introducen por reacción en las resinas
portadoras de amino o hidroxilo, adicionalmente al produc-
to de reacción de isocianato polimerizable, de 10 a 100%
10 molares (referido a la suma de los grupos hidroxilo y car-
boxilo, que habían quedado todavía libres) de un produc-
to de reacción portador de un grupo de isocianato libre,
de un diisocianato o poliisocianato alifático y/o aromá-
tico y/o cicloalifático y un ácido monocarboxilo insatu-
rado y/o saturado, por lo menos con 6 átomos de C.

15 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, ca-
racterizado porque se efectúa la reacción con los compo-
nentes adicionales simultáneamente o después de la rea-
cción con el producto de reacción de isocianato.

20 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, ca-
racterizado porque se introducen en la resina de base los
componentes de isocianato modificantes simultáneamente,
en forma de un producto previo mixto de isocianato de (a)
un mol de diisocianato, (b) 0,4 hasta 0,9 mol de hidro-
25 xiacrilato y/o hidroximetacrilato y (c) 0,1 hasta 0,6 mol
de monoalcohol, teniendo que importar la suma de los mo-
les (b) y (c) 1,0.

30 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, ca-
racterizado porque se introduce en la resina de base los

ME

1
5
10
15
20
25
30

componentes de isocianato modificantes, simultáneamente en forma de un producto previo de isocianato mixto de (a) 1 mol de diisocianato, (b) 0,4 hasta 0,9 mol de hidroxiacrilato y/o hidroximetacrilato y (c) 0,1 hasta 0,6 mol de ácido monocarboxílico, teniendo que impartir la suma de los moles (b) y (c) 1,0.

14.- Procedimiento según las reivindicación 13, caracterizado porque se aplican, como ácido monocarboxílico saturado e insaturado, semiésteres de anhídridos de ácido dicarboxílico y monoalcoholes saturados y/o insaturados.

15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque se regula la viscosidad del aglutinante de tal modo que se alcanza la diluibilidad en agua en neutralización hasta un valor pH de 4 a 9, preferentemente de 6 a 8.

16.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes autoreticulables para láminas de electro-inmersión depositables catódicamente.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 11 de Julio de 1977.

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Pedro Matamoros

ME