

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	10	NUMERO	46 0629	10 A1
	21	FECHA DE PRESENTACION	11 JUL. 1977	

PATENTE DE INVENCION

20	PRIORIDADES:	22	FECHA	23	PAIS
21	NUMERO	A 5284/76 del 19-07-1976 AUSTRIA Reivin. 1.2.4.5.6.7.8. y 9.			
A 8068/76 del 29-10-1976 AUSTRIA Reivin. 3.					
A 8069/76 del 29-10-1976 AUSTRIA Reivin. 10.12. y 13.					
A 9455/76 del 20-12-1976 AUSTRIA Reivin. 11.12.14 y 15.					

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		C08 F ; C25 D			

54	TITULO DE LA INVENCION
Procedimiento para la preparaci3n de aglutinantes auto-reticulantes para esmaltes de electro-inmersi3n depositables cat3dicamente.	

71	SOLICITANTE (S)
VIANDVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT. (sociedad austriaca).	

72	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
1010 WIEN 1 (AUSTRIA) Johannesg. 14.	

73	INVENTOR (ES)
1) Georgios PAMPOUCHIDIS. 2) Wolfgang DAIMER. 3) Helmut HONIG. (los tres de nacionalidad austriaca).	

74	TITULAR (ES)

75	REPRESENTANTE
D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.	

POOR
QUALITY

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

5 La deposición electro-forética de resinas artificiales y
materiales plásticos, también conocida como esmaltado de
electro-inmersión, si bien se conoce desde hace mucho
tiempo, sin embargo, sólo hace pocos años ha alcanzado
10 importancia técnica como procedimiento para revestir. Los
aglutinantes, hoy usuales para la deposición eléctrica,
contienen resinas de ácido policarboxílico, que están neu-
tralizadas con bases. Estos productos se depositan en el
ánodo. Por razón de su carácter ácido son sensibles fren-
15 te a ataques corrosivos, por ejemplo, por sales y especial-
mente álcalis. Además, los revestimientos de tales aglu-
tinantes, a consecuencia de los iones metálicos, disuel-
tos desde el sustrato anódicamente, tienden a la decolo-
ración, formación de manchas y otras modificaciones quí-
micas.

20 De la bibliografía se conoce una serie de aglutinantes,
que presentan agrupaciones neutralizables por ácidos, y
por acción de la corriente eléctrica pueden depositarse
25 sobre piezas de labor, conectadas catódicamente.

Como problema esencial demostró ser, en los aglutinantes
de este tipo, la falta de los usuales medios auxiliares
de reticulación, que están dados en la deposición anódi-
ca por la presencia de una película más o menos fuerte-

30

1 mente ácida, respectivamente por el oxígeno producido en
el ánodo. Los usuales aglutinantes, hechos depositables
por la introducción de aminogrupos en el cátodo, requie-
ren, por lo tanto, adicionalmente, catalizadores ácidos,
5 que hacen posible la reacción con los componentes de re-
ticulación, como amino-resinas o resinas de fenol. Está
claro, que estas substancias influyen negativamente sobre
la estabilidad del baño, sobre la posibilidad de trata-
miento y sobre las propiedades de la película.

10 De la memoria de patente de EE.UU. nº 3.804.786 se cono-
cen medios de revestimiento, depositables catódicamente,
que se preparan por reacción de medio lado de resinas de
epóxido con un ácido carboxílico insaturado, como ácido
acrílico o ácidos grasos, aumento de moléculas por rea-
15 ción de diisocianatos con los grupos hidroxilo secunda-
rios e introducción de un nitrógeno básico, por reacción
del segundo grupo de epóxido con una alquil-amina o al-
canol-amina secundaria. Estos revestimientos requieren,
20 en tanto que no se utilicen ácidos grasos insaturados,
amino-resinas como medios reticulantes externos. En la
fabricación de los aglutinantes sólo es difícilmente po-
sible un control de los distintos grados de la reacción,
especialmente la reacción con el di-isocianato. Igualmen-
25 te es ampliamente posible una variación en la introdu-
cción de los centros básicos, ya que sólo están disponi-
bles para esta reacción los grupos de epóxido restantes.
La basicidad del sistema es relativamente pequeña, de
modo que se necesita neutralización lo más amplia posible
30

1 con ácidos, y resultan valores pH bajos (por debajo de 5)
de las soluciones. También es relativamente pequeña la ca-
pacidad de endurecimiento de los sistemas, lo que se ex-
presa en elevadas temperaturas de estufado (200-260°C).

5 De la memoria expositiva de patente alemana nº 22 52 536,
respectivamente 23 63 074 se conocen masas de revestimien-
to, depositables catódicamente, que se preparan por reac-
ción de resinas portadoras de grupos epóxido e hidroxilo
con poli-isocianatos semi-enmascarados y, en el segundo
10 caso, después de sucesiva reacción de los grupos epóxido
con sales terciarias de amina de ácidos, mediante forma-
ción de agrupaciones de sal de onium. El endurecimiento
de estos productos se efectúa por reticulación de ureta-
no después de desenmascaramiento de los grupos de isocia-
15 nato a temperatura elevada.

Los inconvenientes de este procedimiento residen ante to-
do en la necesidad de la eliminación de los medios de blo-
queo, disociados desde la película, lo que conduce a una
20 impurificación de las instalaciones de estufado y del me-
dio ambiente. Los restos, que quedan de estas materias,
tienen naturalmente una influencia negativa sobre las pro-
piedades de las películas estufadas.

25 Lo mismo está vigente también para los productos obteni-
dos según la patente francesa 2.100.794, en la que se des-
criben mezclas de resinas de poli-amida-poli-amina con
poli-isocianatos totalmente bloqueados. También en este
caso se efectúa el endurecimiento por enlace de uretano,
30 después de desenmascaramiento de los grupos de isocianato.

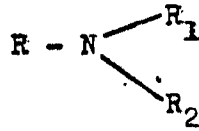
1 Productos semejantes se describen en la memoria de pu-
blicación de patente alemana 25 41 234, en que se hacen
reaccionar aductos de resina de epóxido-amina con resi-
nas de poliamida, que contienen, en forma reaccionada
5 inicialmente, como componente de endurecimiento, di-iso-
cianatos semi-enmascarados.

Ahora se ha encontrado, que pueden prepararse aglutinan-
tes para esmaltes de electro-inmersión depositables cató-
dicamente, que son auto-reticulantes, es decir, que no
10 necesitan ningún componente adicional de reticulación y
que evitan los inconvenientes de los productos del esta-
do de la técnica, si se hace reaccionar una resina de par-
tida polimerizable con un producto previo básico de mono-
isocianato y la resina polimerizable, básica, modificada
15 con uretano se transforma, por neutralización parcial o
total con ácidos, a una forma soluble en agua.

El presente invento describe, según esto, un procedimien-
to para la preparación de aglutinantes auto-reticulantes
para esmaltes de electro-inmersión, depositables catódi-
camente, que se caracteriza porque se hace reaccionar un
20 copolimerizado insaturado y/o policondensado y/o produc-
to de poli-adición, que contiene, por cada 1000 unidades
de peso molecular, por lo menos 0,5, preferentemente de
0,8 hasta 3,0 dobles enlaces laterales o de posición fi-
nal, con un producto de reacción, portador de un grupo
25 de isocianato libre, de un di-isocianato o poli-isocia-
nato aromático y/o alifático y/o ciclo-alifático y una
amina de la fórmula general

30

1



5

en lo que R representa un resto de alcohol o de hidroxifenilo y R₁ respectivamente R₂ pueden representar restos de alquilo, arilo o ciclo-alquilo, y se transforman, por neutralización parcial o total con ácidos inorgánicos y/u orgánicos, a una forma diluible con agua.

10

Los aglutinantes según el invento son auto-reticulantes y se endurecen por polimerización térmica de los dobles enlaces C=C -insaturados. Las películas obtenidas se caracterizan especialmente por buena resistencia a los agentes químicos, al agua, álcali y corrosión.

15

Los aglutinantes según el invento presentan además una serie de ventajas. Según la finalidad de aplicación pueden llegar a emplearse diferentes resinas de partida polimerizables con número de doble enlace más alto o más bajo (número de los dobles enlaces por cada 1000 unidades de peso molecular). Por ello, pueden variarse, dentro de amplios límites, las propiedades y especialmente la densidad de reticulación de los revestimientos, por lo que, a su vez, según cada finalidad de aplicación, también puede ajustarse la deseada flexibilidad de las películas. Representa una ventaja especial de los medios de revestimiento según el invento la posibilidad de que pueda regularse la basicidad de los productos finales, no obs-

20

25

30

1 tante a la diferente estructura y al peso molecular di-
ferente de las resinas de partida de modo que, después
de neutralización parcial, ya en un alcance de pH de 6-8
5 pueda diluirse con agua, respectivamente pueda depositar-
se eléctricamente. Por ello se evitan, tanto los proble-
mas con la estabilidad del baño, como también aquellos de
un posible corrosión de las instalaciones de deposición
o de estufado por ácidos liberados.

10 Otra ventaja esencial de los revestimientos según el in-
vento es que no necesitan ningún componente de endureci-
miento y que para el endurecimiento no son necesarios ca-
talizadores ácidos, por lo que se evitan las dificultades
y los inconvenientes que se manifiestan en otro caso con
15 estos componentes.

Adicionalmente es ventajoso que las soluciones acuosa de
la nueva clase de aglutinantes presenten buena conducti-
bilidad pero las películas depositadas presenten una bue-
na acción aislante. Por ello es posible la deposición a
20 elevada tensión lo que, a su vez, representa una condi-
ción previa para una buena envoltura.

Además, es una ventaja esencial, que los aglutinantes en
el sentido del presente invento, presenten ampliamente
dobles enlaces en posición final o posición lateral. Por
25 ello es posible el endurecimiento por polimerización tér-
mica a temperatura relativamente baja y en breve tiempo
de estufado.

Finalmente, es de gran importancia que el endurecimiento
30 de los revestimientos según el invento se efectúa por

1 polimerización térmica de los dobles enlaces -C=C-. Por esta reticulación de C-C los revestimientos obtenidos presentan una muy buena resistencia frente al agua, a los agentes químicos y otras influencias corrosivas.

5 Han llegado a conocerse muchas posibilidades de síntesis con diferentes primeras materias para introducir dobles enlaces α, β -insaturados, de posición final o posición lateral. Para la preparación de estas resinas de partida no se establece ninguna reivindicación. En lo que sigue se indica una breve revisión sobre las diferentes posibilidades de síntesis.

10 Un grupo de macro-moléculas con dobles enlaces polimerizables se forma por reacción de adición de ácidos monocarboxílicos α, β -insaturados a materiales portadores de correspondientes grupos de epóxido.

15 Pueden emplearse como ácidos monocarboxílicos α, β -insaturados, ácido acrílico, metacrílico o crotonico, así como semi-ésteres del ácido maléico o ácido itacónico con
20 monoalcoholes saturados o semi-ésteres de otros ácidos dicarboxílicos, alifáticos, ciclo-alifáticos o aromáticos con mono-alcoholes α, β -etilénicamente insaturados. Así pueden utilizarse con ventaja, por ejemplo, semi-ésteres, que se obtienen por reacción de anhídrido de ácido
25 succínico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetra-hidro-ftálico o hexa-hidro-ftálico con hidroxialquil-acrilatos o hidroxialquil-metacrilatos o ésteres del ácido acrílico con di-alquilenglicoles, tri-alquilenglicoles o poli-alquilenglicoles.
30

1 Los más conocidos materiales conteniendo grupos epóxido
cuya característica común es la existencia de estructu-
ras según la fórmula siguiente



son los glicidil éteres de fenoles, especialmente de 4,4-
-bis (hidroxifenil)-propano (bisfenol A). Igualmente, co-
nocidos son los glicidil-éteres de condensados de ferol-
10 formaldehído del tipo de novolak, glicidil-ésteres de
ácidos mono-respectivamente poli-carboxílicos alifáticos,
arómáticos o ciclo-alifáticos, glicidil-éteres de dio-
les, respectivamente polioles alifáticos o ciclo-alifá-
15 ticos, copolimerizados del glicidil éster de ácido (met)
acrílico o productos de epoxidación de olefinas alifá-
ticas respectivamente ciclo-alifáticas. Una descripción
detallada de estos materiales se encuentra en la obra
de A.M.Paquin, "compuestos de epóxido y resinas epoxi",
20 editorial Springer 1958.

El tipo y la cantidad de resina de epóxido y de ácido
monocarboxílico se elige de tal modo que, en una adición
equivalente, la macro-molécula posea un número suficien-
25 te de dobles enlaces polimerizables y en el endurecimien-
to produzca una suficiente reticulación. En general, se
tiende a obtener un número de dobles enlaces por lo me-
nos 0,5 preferentemente 0,8-3,0 es decir que por lo me-
nos se introduce 0,5 dobles enlaces por cada 1000 uni-
30

1 dades de peso molecular.

5 En una forma de ejecución especial también está prevista la utilización simultánea de ácidos grasos saturados o insaturados como sustitución parcial del ácido carboxílico α, β -insaturado o de los hidroxiacrilatos, pero esta participación no deberá importar más de 50% molares, referidos al participante puesto en reacción con los grupos de epóxido; eventualmente se influye negativamente sobre la capacidad disponible para el endurecimiento térmico, reduciéndose demasiado y sobre la calidad de las películas estufadas.

10 Una forma de ejecución especialmente favorable del procedimiento según el invento se caracteriza porque se emplea como producto de poliadición insaturado un producto de reacción procedente de dos moles de compuesto de di-epóxido, un mol de un ácido dicarboxílico alifático y dos moles de ácido acrílico y/o ácido metacrílico. Los aglutinantes preparados en base de estos materiales de 15 partida presentan un curso de endurecimiento, que garantiza películas bien reticulables con perfecta calidad de superficie.

20 Este grupo de resinas de base se prepara porque en un primer grado se hace reaccionar dos moles de un compuesto de di-epóxido con un mol de un ácido di-carboxílico alifático a 100 hasta 160°C hasta un número de ácido de 25 prácticamente 0 y seguidamente se hace reaccionar el di-epóxido modificado, producido con dos moles de ácido acrílico y/o ácido metacrílico a temperaturas de 90 has-

30

1 ta 120°C eventualmente en presencia de inhibidores como hidroquinona. También se obtienen productos muy regulares cuando se efectúa simultáneamente la reacción de todos los componentes a temperaturas desde 100 hasta 140°C.

5 Los compuestos preferidos de di-epóxido son los di-glicidil éteres de fenoles especialmente productos de reacción de 4,4'-bis (- hidroxifenil)- propano (bis-fenol A) respectivamente sus derivados hidrurados o alquil sustituidos o halógenos sustituidos con epiclorhidrina.

10 Se emplean como ácido di-carboxílicos 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 acelaico, ácido sebácico, ácido tetradecandicarboxílico, así como los isómeros ramificados de estos ácidos. La reacción del compuesto de di-epóxido se efectúa, bien sea primeramente con el ácido di-carboxílico alifático a temperaturas desde 100 hasta 160°C y después con el ácido monocarboxílico insaturado a temperaturas desde 100 hasta 110°C ó con preferencia simultáneamente con ambos componentes de carboxilo con utilización simultánea de inhibidores de polimerización a temperaturas de 100 hasta 140°C.

25 El tipo y la cantidad de resina de epóxido, de ácido dicarboxílico alifático y de ácido mono-carboxílico insaturado se eligen de tal modo que la macro-molécula posea un número suficiente de dobles enlaces polimerizables para dar una suficiente reticulación durante el endure-

30

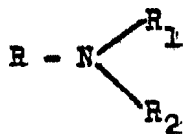
1 cimiento. En general, también aquí se trata de obtener un
número de dobles enlaces de por lo menos 0,5, preferente-
mente 0,8-3,0, es decir, que se introducen por lo menos
0,5 dobles enlaces por cada 1000 unidades de peso molecu-
lar.

5 Otro grupo de macro-moléculas con dobles enlaces polime-
rizables se representa por co-polimerizados con grupos
carboxilo libres, que se hacen reaccionar con compuestos
insaturados de glicidilo, como glicidil acrilato respec-
tivamente glicidil metacrilato.

10 Otro grupo de esta clase de compuestos puede prepararse a
partir de productos de poli-condensación portadores de
grupos hidroxilo y/o carboxilo, productos de poli-adición
o productos de polimerización, cuyos grupos funcionales
15 fueron hechos reaccionar con un compuesto insaturado de
mono-isocianato (preparado por reacción de cantidades equi-
molares de di-isocianatos con hidroxi-acrilatos o metacri-
latos). Como materiales de partida pueden obtenerse corres-
pondientes poli-ésteres, resinas alquídicas modificadas
20 o no modificadas, copolimerizados portadores de grupos hi-
droxilo, productos de reacción de polioles con compuestos
de adición de anhídrido de ácido maléico a compuestos con
dobles enlaces aislados o conjugados. Igualmente, pueden
25 emplearse productos polímeros con configuración de anhí-
drido, como por ejemplo, copolímeros de estírol-anhídri-
do-de-ácido-maléico, aductos de anhídrido de ácido maléi-
co a compuestos con dobles enlaces aislados o conjugados,
30 como aceites, ácidos grasos, ácidos resínicos, polimeri-

1 zados de dieno y semejantes con hidroxí-alquil-acrilatos, respectivamente metacrilatos bajo formación de semi-ésteres a temperaturas de 80 a 120°C para obtener las estructuras deseadas.

5 Se utilizan como productos previos básicos conteniendo isocianato, productos de reacción procedentes de di-isocianatos o poli-isocianatos aromáticos, alifáticos o ciclo-alifáticos o mezclas de estos compuestos con aminas de la fórmula general.



R = resto de alcohol, de hidroxifenilo, R_1 resp. R_2 = resto de alquilo, de arilo o de cicloalquilo.

15 por ejemplo, di-alquil-alcohol-aminas como dimetil-etanol amina, así como sus homólogos superiores, respectivamente isómeros. La reacción se efectúa a temperaturas de 10 hasta 80°C, preferentemente de 20 a 50°C y es exotérmica. Las relaciones de cantidades de ambos participantes en la reacción se eligen de tal modo que el producto previo de isocianato contenga un grupo libre de isocianato. Como di-isocianatos o poli-isocianatos son adecuados: isocianatos aromáticos, como 2,4-respectivamente 2,6-toluiden-di-isocianato, 4,4'-difenil-metan-di-isocianato o isocianatos ciclo-alifáticos como isoforón-di-isocianato, ciclo-hexano-1,4-di-isocianato, así como isocianatos alifáticos como trimetil-hexametilen-1,6-di-isocianato, tris hexametilen-tri-isocianato.

20

25

30

1 La realización del procedimiento según el invento se efectúa de tal modo que las resinas de partida polimerizables arriba mencionadas, se hacen reaccionar preferentemente disueltas en disolventes inerte al grupo isocianato con la cantidad deseada del producto previo básico de isocianato a temperaturas de 20 a 80°C, preferentemente de 40 a 60°C. Aproximadamente a 50°C ha terminado la reacción después de alrededor de 1 hora, y a temperaturas más bajas tiene que prolongarse correspondientemente el tiempo de reacción. La cantidad de producto previo básico de isocianato se elige ventajosamente de tal modo que la basicidad del sistema de aglutinantes, después de la neutralización por medio de ácido, dé por resultado una suficiente diluibilidad en agua a valores de pH de 4-9, preferentemente de 6-8.

5

10

15

20

25

30

En otra forma de ejecución especial, pueden mejorarse al grado óptimo la calidad superficial, así como las propiedades mecánicas y protectoras contra corrosión. Esto puede efectuarse porque en el copolimerizado insaturado y/o policondensado y/o producto de poli-adición se introducen por reacción, adicionalmente al producto de reacción de amina-básica isocianato, de 10 hasta 100% molares (referido a la suma de los grupos hidroxilo y carboxilo, que todavía hubieran quedado libres) de un producto de reacción portador de un grupo libre de isocianato, de un di-isocianato o poli-isocianato alifático y/o aromático y/o cicloalifático y un hidroxi alquil acrilato o metacrilato por lo menos con 6 átomos de C y/o un mono-alcohol insaturado

1 y/o saturado por lo menos con 6 átomos de C.

Por otra parte, esto puede efectuarse, porque en el copo-
limerizado insaturado y/o poli-condensado y/o producto de
poli-adición se introducen por reacción, adicionalmente
5 al producto de reacción de amina básica-isocianato, de 10
a 100% molares (referido a la suma de los grupos hidróxi-
lo y carboxilo, que hubieran quedado libres) de un produc-
to de reacción portador de un grupo libre de isocianato
de un diisocianato o poli-isocianato alifático y/o aromá-
10 tico y/o ciclo-alifático y un ácido mono-carboxílico in-
saturado y/o saturado por lo menos con 6 átomos de C.

La reacción de los componentes adicionales pueden realizar
se de modo simultáneo o después de la reacción con el pro-
ducto de reacción de amina-isocianato y se efectúa de la
15 manera arriba indicada.

En otra forma de ejecución, ambos componentes de isocia-
nato, modificantes de la resina básica pueden introducir-
se en forma de productos de reacción comunes de un mol de
20 di-isocianato, 0,4 hasta 0,9 mol de la amina y 0,1 hasta
0,6 mol de un mono-alcohol adecuado, respectivamente de
un ácido monocarboxílico adecuado. Las cantidades de los
participantes en la reacción se eligen de tal modo que
correspondan a un mol de di-isocianato, un mol de la mez-
25 cla de la amina y del mono-alcohol, respectivamente del
ácido mono-carboxílico.

Pueden emplearse como mono-alcoholes insaturados, por
ejemplo, los siguientes compuestos: 4-hidroxi-butil-acri-
30 lato, 6-hidroxihexil-acrilato, etc., tri-propilenglicol-

1 monoacrilato, tetra-propilenglicol-mono-acrilato, respec-
tivamente las correspondientes metacrilatos y/o mono-al-
coholes insaturados de cadena larga como 10-undecan-1-
ol; 9 c-octandecan-1-ol (oleil-alcohol); 9 t-octa-décen-
5 1-ol (elaidil alcohol); 9 c, 12 c-octa-decadien-1-ol (li-
noleil alcohol); 9 c, 12 c-octadecatrien-1-ol (linolenil
alcohol); 9 c-cicosen -1-ol (gadoleil alcohol); 13- c-do-
cosen-1-ol (eruca alcohol); 13 t-docosen-1-ol (brasilil
alcohol). Una cantidad adecuada de mono-alcoholes satura-
dos de cadena más larga puede introducirse también para
10 mejorar las propiedades de curso. Como tales entran en
consideración, por ejemplo; Hexanol, nonanol, decanol y
sus ulteriores homólogos, como dodecanol (lauril alcohol)
octa-decanol (estearil alcohol) etc., así como alquil-al-
15 coholes como 2-etil hexanol 2-pentil nonanol, 2-decil-
tetradecanol y otros compuestos conocidos bajo el nombre
de alcoholes de Guerbet. Como ácidos mono-carboxílicos
saturados o insaturados de cadena más larga, con por lo
20 menos 6 átomos de C, entran en consideración, por ejem-
plo, ácido n-caproico, ácido iso-nonanóico, ácido lau-
rico, ácido palmítico, ácido oléico, ácido linoléico, áci-
do linolénico, ácido esteárico. Además pueden emplearse
25 semi-ésteres de anhídridos de ácido di-carboxílico ali-
fáticos, ciclo-alifáticos o aromáticos y mono-alcoholes
saturados o insaturados.

Los amino-grupos de los medios de revestimiento según el
invento se neutralizan parcial o totalmente con ácidos
30 orgánicos y/o inorgánicos, por ejemplo, ácido fórmico,

1 ácido acético, ácido láctico, ácido fosfórico y semejan-
tas. El grado de neutralización en el caso individual de-
pende de las propiedades del aglutinante utilizado. En
5 general, se añade tanto ácido para que el revestimiento
pueda diluirse o dispersarse con agua a un valor pH de 4
hasta 9, preferentemente de 6 hasta 8.

La concentración del aglutinante en agua depende de los
parámetros del procedimiento en la elaboración en el pro-
cedimiento de electro-inmersión y está situada en el al-
10 cance desde 3 hasta 30% de peso, preferentemente de 5 a
15% de peso. La preparación, que llega al tratamiento,
puede contener eventualmente también diferentes materias
aditivas, como pigmentos, cargas, medios superficie ac-
tivos y semejantes.

15 En la deposición, la masa de revestimiento acuosa conte-
niendo el aglutinante según el invento, se pone en con-
tacto con un ánodo eléctricamente conductivo y un cátodo
eléctricamente conductivo, en lo que la superficie del
20 cátodo se reviste con el medio de revestimiento. Puede
revestirse diferentes substratos, eléctricamente conduc-
tivos, en especial substratos metálicos, como acero, alu-
minio, cobre y semejantes, pero también materiales plás-
ticos metalizados u otras materias previstas de un reves-
25 timiento conductivo.

Después de la deposición, el revestimiento se endurece a
temperatura elevada. Para el endurecimiento se emplean
temperaturas desde 130 hasta 200°C, con preferencia des-
30 de 150 a 180°C. El tiempo de endurecimiento importa de

1 5 a 30 minutos, preferentemente de 10 a 25 minutos. Los ejemplos siguientes explicarán el invento sin limitarlo. Preparación de los productos previos de mono-isocianato. El di-isocianato se coloca previamente en un adecuado recipiente de reacción y con exclusión de humedad se agrega a gotas el compuesto reactivo de isocianato a temperaturas desde 20 hasta 30°C durante 1 hora. Seguidamente el producto inicial se agita todavía 30 minutos a temperaturas desde 30 hasta 35°C.

5

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

15 (Tabla de productos previos). Explicación de las abreviaturas en las tablas siguientes:

Productos Previos

Cantidad (g) y tipo del isocianato.	Cantidad (g) y tipo del participante en la reacción.
-------------------------------------	--

20	A 174 Toluilendiisocianato	89 Dimetiletanolamina.
	B 174 Toluilendiisocianato	117 Dietiletanolamina
	C 174 Toluilendiisocianato	145 Diisopropiletanolamina
	D 174 Toluilendiisocianato	103 Dimetilpropanolamina
25	E 222 Isoforondiisocianato	103 Dimetilpropanolamina
	F 168 Hexametilendiisocianato.	131 Dietilpropanolamina
	G 174 Toluilendiisocianato	172 6-hidrohexilacrilato
30	H 174 Toluilendiisocianato	350 Tetrapropilenglicolmonometilacrilato.

1	Cantidad (g) y tipo del isocianato.	Cantidad (g) y tipo del participante en la reacción.
	I 174 Toluilendiisocianato	268 Oleilalcohol
	K 174 Toluilendiisocianato	266 Linolenilalcohol
5	L 174 Toluilendiisocianato	44,5 Dimetiletanolamina (0,5) 134 Oleilalcohol (0,5)
	M 174 Toluilendiisocianato	200 Acido láurico
	N 174 Toluilendiisocianato	278 Acido linolénico
10	O 174 Toluilendiisocianato	242 Semiéster de anhídrido de ácido málico e hidroxibutilacrilato.
	P 174 Toluilendiisocianato	44,5 Dimetiletanolamina (0,5) 146 Acido oléico (0,5)
15	EPH A : Resina de epóxido líquida en base de bisfenol A (4,4'-bis- (hidroxifenil)-propano) con un equivalente epoxi de alrededor de 180-190.	
20	EPH B: Resina de epóxido sólida en base de bisfenol A con un punto de fusión de 65-75°C, un equivalente epoxi de 485-510 y un peso molecular de alrededor de 1000.	
	EPH C: Resina de epóxido altamente viscosa en base de bisfenol A con un equivalente epoxi de alrededor de 260.	
25	COP I: Polimerizado de solución preparado de manera conocida en solución al 66,5% en AEG LAC de 300 partes de metil metacrilato, 250 partes de etil-acrilato, 284 partes de glicidil-metacrilato y 150 partes de estírol. Viscosidad según Gardner: G-P (al 60% en AEG LAC).	
30	ACS: Acido acrílico.	

1 MACS : Acido metacrilico
 ADI : Acido adipico
 SUB : Acido suberico
 AEGLIAC : Mono-etilen-glicol-mono-etil-éter acetato (etil
5 glicol acetato).
 AEAC : Etil acetato.
 DMF : Di-metil-formamida.
 HX : Hidroquinona.
 FK : Cuerpos sólidos en % de peso.
10 Ejemplos según el invento.
 Ejemplos 1-9: Estos ejemplos describen la reacción de
 productos previos de epóxido-ácido-acrilico con produc-
 tos previos de monoisocianato básico.
15 En un recipiente de reacción, equipado con agitador, em-
 budo goteador, termómetro y refrigerante de reflujo, se
 añade a la solución del compuesto de epóxido, en un di-
 solvente inerte al grupo isocianato, como mono-etilen-gli-
 col-mono-etil-éter-acetato (etil-glicol-acetato) después
20 de adición de hidroquinona como inhibidor, a temperatura
 aumentada, el ácido mono-carboxílico insaturado y la rea-
 cción se conduce hasta un número de ácido inferior a 5
 mg KOH/g. En el caso de resinas de epóxido con puntos de
25 fusión más bajos, la reacción puede efectuarse también
 sin disolvente. La solución del producto de reacción se
 mezcla con el producto previo de mono-isocianato básico
 y se hace reaccionar con exclusión de humedad a tempera-
 turas de 50-60°C durante tiempos de 1-2 horas hasta un
30 valor de NCO de 0.

1 Las cantidades de los componentes, así como las condiciones de reacción, se resumen en la tabla 1.

5 Ejemplos 10-12: Estos ejemplos describen el empleo de un copolimerizado, portador de grupos de glicídilo para la reacción con un ácido mono-carboxílico insaturado y el producto previo de isocianato básico.

10 La solución de resina acrílica se mezcla aproximadamente a 90°C después de la adición del inhibidor, con el ácido mono-carboxílico insaturado y se hace reaccionar a temperaturas de 100-105°C hasta un número de ácido por debajo de 5 mg KOH/g. Después de enfriar aproximadamente a 50°C, se añade el producto previo de isocianato y la reacción se conduce a 60°C hasta un valor de NCO de 0.

15 Las cantidades y las condiciones se resumen en la tabla 1.

20 Ejemplos 13-20: En un recipiente de reacción, equipado con agitador, embudo goteador, termómetro y refrigerante de reflujo, para la disolución del compuesto de epóxido en un disolvente inerte al grupo isocianato como mono-etilén glicol-mono-etil-éster-acetato (etilen-glicol acetato) después de adición de hidroquinona como inhibidor, se añade a temperatura aumentada el ácido di-carboxílico y el ácido monocarboxílico insaturado y se conduce la reacción a temperaturas de 100 hasta 130°C hasta un número de ácido inferior a 5 mg KOH/g. (En el caso de resinas de epóxido con puntos de fusión más bajos la reacción también puede efectuarse sin disolvente). La solución del producto de reacción se mezcla con el producto previo de

mono isocianato básico y se hace reaccionar con exclusión de humedad a temperaturas de 60-70°C durante períodos de 1 a 3 horas hasta un valor de NCO de 0.

T a b l a 1

Resi- na de parti- da disol- vente Tipo	Can- ti- dad (g)	In- hibi- dor EY (g)	Aci- do in- sa- tu- rado ACS (g)	Condicio- nes de rea- cción. Número de áci- do-final mgKOH/g	Temp.°C	Pro- duc- to pre- vio FKP % de noiso- cianato Tipo sol.	Can- ti- dad (g)	Con- dicio- nes de rea- cció- n Tiem- po (ho- ras) Temp- °C
1 EPH A AE- GLAC	380 131	0,1	144	100-105 < 3	80	80% AEAC	329	2/40- 50
2	Como ejemplo 1					80% AEAC	373	2/40- 50
3	Como ejemplo 1					80% AEAC	398	2/40- 50
4	Como ejemplo 1					80% AEAC	407	2/40- 50
5 EPH B AE- GLAC	1000 492	0,2	144	100-105 < 5	70	70% AEAC	376	2/60
6	Como ejemplo 5					70% AEAC	652	2/60
7	Como ejemplo 5					70% AEAC	850	2/60
8	Como ejemplo 5					70% AEAC	697	2/60
9	Como ejemplo 5					70% AEAC	640	2/60
10 COP I AEGLAC	994 500	0,2	144	100-105 < 5	70	70% AEAC	376	2/60

1	Resi- na de parti- da disol- vente Tipo	Can- ti- dad (g)	In- hibi- dor (g)	Acid- do in- tu- rado ACS(g)	Condi- cio- nes de re- ac- ción. Temp. °C	Número de áci- do-final % mgKOH/ g	FKP pre- vio % Mono- iso- ciana- to Tipo sol.	Pro- duc- to pre- vio Can- dad (g)	Condi- cio- nes de re- ac- ción Tiempo (horas) Temp. °C
---	---	---------------------------	----------------------------	---	--	--	---	---	---

5	11	Como ejemplo 10					B 70% AEAC	427	2/60
10	12	Como ejemplo 10				E 70% AEAC	461	2/60	

La reacción del compuesto de epóxido con el ácido dicarboxílico y el ácido mono-carboxílico insaturado también puede efectuarse en etapas de reacción separadas sin que por ello se influya esencialmente sobre los resultados. La composición y las condiciones de reacción están reunidas en la tabla 2.

T a b l a 2

Compuesto de epóxido
Acido dicarboxílico
disolvente

20	Tipo	Canti- dad(g)	Tipo	Can- ti- dad (g)	In- hibi- dor HY (g)	Acid- do in- tu- rado ACS(g)	Pro- duc- to FK pre- vio % Mono- iso- ciana- to Tipo sol.	Condi- cio- nes de re- ac- ción Va- lor NCO O. Can- ti- dad (g)	Condi- cio- nes de re- ac- ción Tiempo (horas) Temp. °C
25	13	EPH							
30	A	720	ADI	146	0,1	144	80 A(80%) AEAC	493	1-2 60- 70

1 Compues- Acido
to de epó dicarboxi-
xido disol lico.
vente.

5 Tipo Can- Ti- Can- Inhi- Aci- Produ- Condi-
ti- po ti- bidor do to pre- ciones
dad (g) (g) (g) HY do insa tivo de reacci-
do ACS % isocia- ti- ón Valor
(g) (g) (g) tura do nato dad NCO=O
(g) Tipo (g) Horas Temp
(sol) °C

14 Como ejemplo 1
ADI 146 0,1 144 80 B(80% 545 1-2 60-70
AEAC)

10 15 Como ejemplo 1
ADI 146 0,1 144 80 E(80% 608 2-3 70
AEAC)

16 EPH 720
A AEGLAC260 ADI 146 0,1 172 80 F(80% 560 2-3 60-70
MAGS AEAC)

15 17 EPH 720 SUB 174 0,1 144 80 A(80% 493 1-2 60-70
A AEGLAC260 AEAC)

18 EPH 1040
C AEGLAC 582 SUB 174 1,5 144 70 A(70% 752 1-2 60-70
AEAC)

19 EPH 1040
C AEGLAC 582 SUB 174 1,5 144 70 D(70% 794 1-2 60-70
AEAC)

20 20 EPH 1040
C AEGLAC 582 SUB 174 1,5 144 70 E(70% 856 2-3 70
AEAC)

Ejemplos 21-29:

25 En un recipiente de reacción equipado con agitador, em-
budo goteador, termómetro y refrigerante de reflujo, para
la disolución del compuesto de epóxido en un disolvente
inerte al grupo isocianato, como mono-etilen-glicol-mo-
no-etil- éter- acetato(etil-glicol-acetato), después de

adición de hidroquinona como inhibidor, a temperatura aumentada, se añade el ácido mono-carboxílico insaturado y se conduce la reacción hasta un número de ácido por debajo de 5 mg KOH/g. En el caso de resina de epóxido con puntos de fusión más bajos puede efectuarse la reacción también sin disolvente. La disolución del producto de reacción se mezcla con los productos previos de mono-isocianato y con exclusión de humedad se hace reaccionar a temperaturas de 60 hasta 70°C durante 1-3 horas hasta un valor de NCO de 0. La reacción con los productos previos de isocianato puede efectuarse también en dos grados, es decir, primeramente con el tipo básico y seguidamente con el tipo plastificante. Los resultados no se modifican por ello prácticamente.

Las cantidades de los componentes, así como las condiciones de reacción, se resumen en la tabla 3.

T a b l a 3

Resina de partida	Disolvente	Productos previos de monoisocianato.				Condiciones de reacción.		
		Tipo	Canti- dad (g)	Inhi- bidor (g)	Aci- do insa- turado (g)	FK % solu- ción ini- cial	Tipo Básica Can- ti- dad (g)	Plasti- ficante. Tipo Can- ti- dad (g)
21 EPH	380			ACS				
A AEGLAC	131	0,1	144	80	A(80% AEAC)	329	G 173	2/60-70
22 EPH	380			ACS				
A EAGLAC	131	0,1	144	80	A(80% AEAC)	329	H 262	2/60-70
23 EPH	380	0,1	144					
A AEGLAC	131		ACS	80	A(80% AEAC)	329	I 221	2/60-70

Resinas de partida
Disolvente

Básico Plastificante

Tipo	Can- ti- dad (g)	Inhi- bi- dor BY (g)	Acido insa- tura- do (g)	Ti- po FK % lución inicial	Can- ti- dad (g)	Ti- po	Can- ti- dad (g)	Condiciones de reacción. Horas/Temp. °C.
------	---------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	---	---------------------------	-----------	---------------------------	--

24	380							
EPH	140	0,1	172	MACS	80			
A					E/80%	366	K	220
AEGLAC					AEAC)			2/60-70

25	380							
EPH	140	0,1	172	MACS	D(80%	347	G	173
A					80	AEAC)		
AEGLAC								2/60-70

26	1000	0,18	144	ACS	A(70%			
EPH	492				70	AEAC)	753	G
B							346	
AEGLAC								2/60-70

27	1000							
EPH	492	0,18	144	ACS	70	A(70%	753	I
B						AEAC)		442
AEGLAC								2/60-70

28	1000							
EPH	492	0,18	144	ACS	70	A(70%	753	K
B						AEAC)		440
AEGLAC								2/60-70

29	380							
EPH	131	0,1	144	ACS	80	L(80%		
A						AEAC)	751	Productos
AEGLAC								previo
								combinado
								2/60-70

Ejemplos 30-38:

En un recipiente de reacción equipado con agitador, embudo goteador, termómetro y refrigerante de reflujo para la disolución del compuesto de epóxido en un disolvente inerte al grupo isocianato como mono-etilen-glicol-mono-

1 etil-éter-acetato(etil-glicol-acetato) después de adición
 de hidroquinona como inhibidor, a temperatura aumentada
 se añade el ácido mono-carboxílico insaturado y se condu-
 ce la reacción hasta un número de ácido por debajo de 5
 5 mgKOH/g. En resinas de epóxido con puntos de fusión más
 bajos la reacción también puede efectuarse sin disolven-
 te. La solución del producto de reacción . . . se mezcla con
 los productos previos de mono-isocianato y se hace rea-
 ccionar bajo exclusión de humedad, a temperaturas de 60
 10 hasta 70°C durante 1-3 horas, hasta un valor de NCO de 0.
 La reacción con los productos previos de isocianato tam-
 bién puede efectuarse en dos etapas, es decir, primeramen-
 te con el tipo básico y seguidamente con el tipo plásti-
 ficante. Los resultados no se modifican por ello prácti-
 camente.

Las cantidades de los componentes, así como las condicio-
 nes de reacción se resúmen en la tabla 4.

T a b l a 4

Resina de partida	Disolvente		Productos previos de Monoisocianato				Condiciones de reacción	
	Inhibidor	Acido	Básicos		Plastificantes		Horas/Temp. °C	
Tipo	Can- ti- dad (g)	HY (g)	Acido satu- rado (g)	Tipo FK % ini- cial)	Can- ti- dad (g)	Can- Tipo ti- dad (60% en DMF)		

30	380						
EPH	131	0,1	144	ACS			
A				80	A(80%		
AE-				AEAC)	329	M	312
GLAC							2 / 60-70

	Resina de partida				Productos previos de Monoisocianato.			Condiciones de reacción
	Disolvente	Inhibidor	Acido	Activador	Tipo Básicos	Plastificantes		
	Tipo	Can- dad (g)	Inhi- bidor HY (g)	Acido in- sa- turado (g)	FK % inici- al)	Can- ti- dad (g)	Ti- po Can- ti- dad (60% en DMF)	Horas (Temp. °C.
5	31	380	0,1	144	80	A(80% AEAC)	329 0 322	2 / 60-70
	EPH A	131		ACS				
	AE- GLAC							
10	32	380	0,1	144	80	A(80% AEAC)	329 N 354	2 / 60-70
	EPH A	131		ACS				
	AE- GLAC							
15	33	380	0,1	172	80	B(80% AEAC)	366 N 354	2 / 60-70
	EPH A	140		MACS				
	AE- GLAC							
20	34	380	0,1	172	80	D(80% AEAC)	347 M 312	2 / 60-70
	EPH A	140		MACS				
	AE- GLAC							
25	35	1000	0,18	144	70	A(70% AEAC)	753 N 708	2 / 60-70
	EPH B	492		ACS				
	AE- GLAC							
25	36	1000	0,18	144	70	A(70% AEAC)	753 0 644	2 / 60-70
	EPH B	492		ACS				
	AE- GLAC							
30	37	1000	0,18	144	70	A(70% AEAC)	753 M 612	2 / 60-70
	EPH B	492		ACS				
	AE- GLAC							

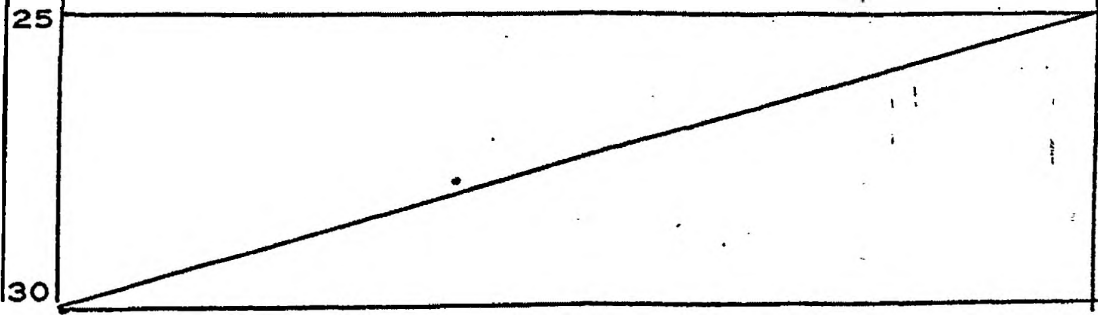
Resina de partida		Productos previos de Monoisocianato				Condiciones de reacción	
Disolvente		Básicos Plastificantes				Horas/temp. °C	
Tipo	Canti- dad (g)	Inhi- dor (g)	Ací- do in- sa- tu- ra- do (g)	FK %	Tipo lu- ción ini- cial	Can- ti- dad (g)	Can- ti- dad (60% en DMF)

38	380						
EPH	131	0,1	144	80	P(70% AEAC)	885	Producto previo combinado
A			ACS				
AE-							
GLAC							2/ 60-70

Ensayo de los aglutinantes según los ejemplos 1-38.

De los aglutinantes arriba indicados se extrajeron, en cada caso, pruebas de 100 gramos de resina sólida, mezclándose con los ácidos correspondientes y con agitación con agua desionizada se completaron a 1000 gramos. Las soluciones al 10% se depositaron cataforéticamente sobre diferentes substratos. El tiempo de deposición importó en todos los casos 60 segundos. Los substratos revestidos se lavaron seguidamente con agua desionizada y se endurecieron a temperatura elevada.

El espesor de capa medio de las películas estufadas importó de 13 hasta 17 um.



T a b l a 5

	Neutralización			Revestimiento		Ensayo		
	1) Cantí- dad (g)	2) Tipo	3) pH	4) Subs- trato	Vol- tios Endure- cimien- to. min. /°C.	5) Dure- za	6) Embu- tición.	7)/8) Resis- tencia.
5	1	3,6 E	7,3	ST	130 25/170	195	5,9	480/210
	2	3,6 E	7,2	ST	140 15/180	185	6,2	480/230
	3	4,0 A	6,4	ST	125 20/180	185	6,0	240/110
10	4	3,8 A	6,5	ST	150 20/175	190	6,2	360/150
	5	3,6 E	6,1	ST	240 20/180	210	8,1	480/240
	6	3,8 E	7,8	ST	290 20/180	195	8,2	480/200
15	7	4,2 E	7,1	AL	260 20/175	190	7,8	360/---
	8	3,8 E	6,8	AL	280 25/175	190	7,7	480/---
	9	3,8 E	6,6	ST	270 20/180	175	8,5	360/180
20	10	3,6 E	6,3	ST	290 20/180	170	8,0	360/180
	11	3,6 E	6,2	CU	280 20/180	170	7,8	240/---
	12	3,6 E	6,2	ST	290 20/180	180	7,6	360/180
25	13	3,5 E	6,2	ST	210 15/180	165	7,2	360/240
	14	3,6 E	6,1	ST	220 15/180	165	7,1	360/240
30	15	4,0 E	6,0	ST	220 25/180	175	7,2	480/300

1	Neutralización			Revestimiento		Ensayo			
	1) Cantidad (g)	2) Tipo	3) pH	4) Substrato	Vol- tios	Endura- ción min. /°C.	5) Dure- za.	6) Embu- tación.	7)/8) Resis- tencia.
5	16	3,8 E	6,0	ST	220	25/180	160	7,8	360/240
	17	4,2 M	6,3	ST	230	15/180	170	8,5	360/200
	18	4,5 M	6,5	ST	260	20/180	180	7,8	480/360
10	19	4,5 M	6,6	ST	260	20/180	180	8,0	480/320
	20	4,4 M	6,6	ST	230	25/180	175	8,1	360/240
	21	3,6 E	6,0	ST	190	15/170	165	7,1	480/360
15	22	3,5 E	6,1	ST	210	15/180	160	7,5	480/240
	23	3,4 E	6,2	ST	210	20/180	160	7,5	360/200
	24	3,5 E	6,1	ST	210	20/180	160	7,4	360/220
20	25	3,2 E	6,3	ST	220	15/170	165	7,1	480/360
	26	4,5 M	6,6	ST	260	15/170	190	8,5	480/240
	27	4,5 M	6,6	ST	280	20/180	175	8,8	360/220
25	28	4,5 M	6,6	ST	280	20/180	175	8,6	360/200
	29	3,8 E	5,9	ST	200	20/180	170	7,8	360/200
	30	3,6 E	6,0	ST	190	15/170	165	7,1	280/160
30	31	3,5 E	6,0	ST	210	15/180	160	7,0	280/140

1	Neutralización				Revestimiento		Ensayo		
	1) Cantidad (g)	2) Tipo	3) pH	4) Substrato	Vol- tios	Endure- te- min. /20C.	5) Dure- za.	6) Embu- tación	7)/8) Resis- tencia.
5	32	3,4 E	6,2	ST	210	20/180	160	7,5	360/200
	33	3,5 E	6,1	ST	210	20/180	160	7,4	360/220
	34	3,5 E	6,0	ST	220	15/170	165	7,0	280/160
10	35	5,5 M	6,2	ST	260	15/170	190	8,5	380/140
	36	4,5 M	6,0	ST	200	20/180	175	7,8	260/120
	37	4,0 M	6,0	ST	280	20/180	175	8,0	240/120
15	38	3,8 E	5,9	ST	200	20/180	170	7,8	360/200
20	<p>1) Cantidad de ácido en g por 100 g de resina sólida.</p> <p>2) E : Acido acético, A : Acido fórmico, M : Acido láctico.</p> <p>3) medido en solución acuosa al 10%</p> <p>4) ST : chapa de acero, AL : aluminio, CU : Cobre</p> <p>5) Dureza pendular según König DIN 53 157 (segundos).</p> <p>6) Embutición según Erichsen DIN 53 176. (mm).</p>								
25	<p>7) Indicación de las horas hasta que sea visible formación de óxido o de burbujas o ampollas en almacenaje en agua /40°C.</p> <p>8) Ensayo de rociado de sal según ASTM-B 117-64:2 mm. Ataque en el corte de cruz después del número de horas indicado. (ensayado como esmalte pigmentado: 100 partes de resina sólida, 20 partes de pigmentos de silicato de aluminio, 2 partes de hollín).</p>								
30	<p>La presente patente de invención recaerá sobre las</p>								

1

siguientes reivindicaciones.

5

o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o

o-o-o-o-o-o-o

o

10

15

20

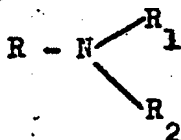
25

30

REIVINDICACIONES

1
 5
 10
 15
 20
 25
 30

1.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes au-
 to-reticulantes para esmaltes de electro-inmersión depo-
 sitables catódicamente, caracterizado porque se hace rea-
 ccionar un copolimerizado insaturado y/o poli-condensado
 y/o producto de poli-adición, que lleva por cada 1000
 unidades de peso molecular por lo menos 0,5, con prefe-
 rencia 0,8 hasta 3,0 dobles enlaces laterales o de posi-
 ción terminal, con un producto de reacción portador de
 un grupo de isocianato libre, de un diisocianato o poli-
 isocianato aromático y/o alifático y/o ciclo-alifático y
 una amina de la fórmula general.



significando R un resto de alcohol o de hidroxifenilo, y
 R₁, respectivamente, R₂ pueden representar restos de al-
 quilo, arilo o ciclo-alquilo y se transforma por neutra-
 lización parcial o total con ácidos inorgánicos y/u or-
 gánicos en una forma diluible en agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteriza-
 do porque como resina de partida se aplican productos de
 reacción de un compuesto portador de grupos de epóxido
 con ácidos mono-carboxílicos α, β -etilénicamente insatu-
 rados.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracteri-

m/c

1 zado porque como resina de partida se aplican productos de reacción de 2 moles de un compuesto de di-epóxido, un mol de un ácido di-carbóxico alifático y dos moles de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico.

5 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque se introduce un producto de reacción de epóxido-ácido-mono-carboxílico modificado con ácidos grasos saturados o insaturados.

10 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como copolimerizados insaturados se emplean productos de reacción de copolimerizados, portadores de grupos carboxilo, con compuestos de glicidilo insaturados.

15 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como resina de partida insaturada se aplican productos de reacción de productos de policondensación, poliadición, o polimerización, portadores de grupos hidroxilo y/o carboxilo, con un compuesto insaturado de monoisocianato.

20 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como resinas de partida se aplican semi-ésteres polímeros de estructuras de anhídrido con hidroxialquil-acrilatos y/o metacrilatos.

25 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque se emplea una cantidad de producto previo de isocianato básico, que garantiza una basicidad del aglutinante que, en la neutralización con ácidos a un valor de pH de 4-9, preferentemente 6-8, dá por resultado diluibilidad en agua.

30

MGE

1 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-8, caracterizado porque la reacción entre la resina de partida y el producto previo de mono-isocianato se ejecuta a temperaturas de 20-80°C, preferentemente 40-60°C eventualmente en presencia de disolventes orgánicos inerte al grupo isocianato.

5

10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-9, caracterizado porque se introduce por reacción en el copolimero insaturado y/o policondensado y/o producto de poli-adición, adicionalmente al producto de reacción básico de amina-isocianato, desde 10 hasta 100% molar(referido a la suma de los grupos hidroxilo y carboxilo todavía libres) de un producto de reacción portador de un grupo isocianato libre, de un di-isocianato o poli-isocianato alifático y/o aromático y/o ciclo-alifático y un hidroxil-alquil-acrilato o hidroxil-alquil-metacrilato, por lo menos con 6 átomos de C y/o un mono-alcohol insaturado y/o saturado, por lo menos con 6 átomos de C.

15

20 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-10, caracterizado porque en el acoplamiento insaturado y/o poli-condensado y/o producto de poli-adición, se introduce por reacción, adicionalmente al producto de reacción básica de amina-isocianato, desde 10 a 100% molares(referido a la suma de los grupos hidroxilo y carboxilo todavía libres) de un producto de reacción, portador de un grupo de isocianato libre, de un di-isocianato o poli-isocianato alifático y/o aromático y/o cicloalifático y un ácido mono-carboxílico insaturado y/o saturado, por lo menos

25

30

m/c

1 con 6 átomos de C.

12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-11, caracterizado porque se ejecuta la reacción con el componente adicional simultáneamente o después de la reacción con el producto de reacción de amina-isocianato.

5 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-12, caracterizado porque se introducen en la resina básica los componentes de isocianato modificantes, simultáneamente, en forma de un producto previo de isocianato mixto de (a) 10 un mol de di-isocianato, (b) de 0,4 hasta 0,9 mol de una alcohol-amina terciaria y (c) de 0,1 hasta 0,6 mol de un hidroxialquil-acrilato o metacrilato, por lo menos con 6 átomos de C y/o un monoalcohol insaturado y/o saturado 15 por lo menos con 6 átomos de C, teniendo que importar la suma de los moles de (b) y de (c) 1,0.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-13, caracterizado porque se introducen los componentes de isocianato modificantes, simultáneamente, en forma de un 20 producto previo de isocianato mixto de (a) un mol de diisocianato (b) de 0,4 hasta 0,9 mol de una alcohol-amina-terciaria y (c) 0,1 hasta 0,6 mol de un ácido monocarboxílico insaturado y/o saturado, por lo menos con 6 25 átomos de C, teniendo que importar la suma de los moles de (b) y (c) 1,0.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque como ácido carboxílico saturado o insaturado se introducen semi-ésteres de anhídridos de ácido 30 di-carboxílico y mono-alcoholes saturados y/o insaturados

m/c

1
5
10
15
20
25
30

16.- Procedimiento para la preparación de aglutinantes auto-reticulantes para esmaltes de electro-inmersión depositables catódicamente.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva.

Consta de 37 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 11 JUL. 1977

CARLOS ROEZ
P. P.
Fdo.: Pedro Matamoros

mle