

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



21 ABR. 1978  
**CONCEDIDA**

**PATENTE DE INVENCION**

19 ES

11

21

22

10 A1

|                       |               |
|-----------------------|---------------|
| NUMERO                | 461.653       |
| FECHA DE PRESENTACION | 30 JULIO 1977 |

|                 |          |         |
|-----------------|----------|---------|
| 60 PRIORIDADES: | 62 FECHA | 63 PAIS |
| 61 NUMERO       | ---      | ---     |

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

64 TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento de preparar composiciones de recubrimiento electroforético catiónico"

71 SOLICITANTE (ES)

KANSAI PAINT COMPANY, LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

365, Kanzaki, Amagasaki-shi, Hyogo-ken, Japón

72 INVENTOR (ES)

Akira Tominaga

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

M. Curell Suñol

KPSP-525-070-II  
EX-JA-II

UNK A-4 MOD. 3100

UTILICESE COMO PRIMERA PAGINA DE LA MEMORIA

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

por VEINTE años

solicitada en España a favor de KANSAI PAINT COMPANY,  
 LIMITED, de nacionalidad japonesa, domiciliada en 365,  
 Kanzaki Amagasaki-shi, Hyogo-ken, Japón, por "Procedimiento  
 de preparar composiciones de recubrimiento electroforético  
 catiónico". - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a un procedimiento para  
 preparar composiciones de recubrimiento electroforético ca-  
 tiónico. - - - - -

5.                   Por medio de la expresión "composición de recubri-  
 miento electroforético catiónico" se designa una composi-  
 ción acuosa que se prepara neutralizando una resina con un  
 ácido para hacer que la resina sea soluble en agua y disol-  
 viendo o dispersando la resina en agua y que es capaz de
10.                   formar electroforéticamente una película sobre un artículo  
 que sirve como cátodo para la operación de recubrimiento.  
 Hasta ahora se conoce una composición de recubrimiento elec

troforético catiónico que es una composición preparada mezclando un producto de reacción de una resina epóxido de tipo bisfenol A-epiclorhidrina y una amina primaria o secundaria con un compuesto isocianato que tiene grupos isocianato parcialmente bloqueados. Cuando se aplica electroforéticamente, la composición se cuece para desbloquear los grupos isocianato a fin de efectuar la reacción entre la resina epóxido y el compuesto isocianato, por lo que se obtiene una película endurecida. - - - - -

10. La película de recubrimiento así producida a partir de la composición, a pesar de su alta resistencia a la corrosión proporcionada por la resina epóxido, tiene las desventajas de ser inferior en lisura superficial y en resistencia al impacto y por ello no es adecuada para el uso como imprimación para vehículos automóviles y similares.

15. Para eliminar estas desventajas, es conocido modificar la resina epóxido con un ácido graso o modificar el compuesto isocianato bloqueado con un poliol polialquileno. Sin embargo, tal método implica aún la dificultad de que la modificación conduce a una inferior resistencia a la corrosión. - -

20. Un objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento para preparar composiciones de recubrimiento electroforético catiónico capaces de formar películas que sean excelentes en cuanto se refiere a resistencia a la corrosión, lisura superficial y resistencia al impacto. - - -

25.

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

Esta invención proporciona un procedimiento de preparar composiciones de recubrimiento electroforético catiónico, caracterizado porque comprende las etapas de: - -

(I) hacer reaccionar o incorporar conjuntamente - - - - -

10. (1) un producto de reacción de un aducto de epóxido-amina (A) y un poliisocianato parcialmente bloqueado (C) en una relación en peso de 95 a 5 de (A) a de 5 a 95 de (C) y - - - - -

(2) un producto de reacción de una poliamida (B) y un poliisocianato parcialmente bloqueado (C) en una relación en peso de 95 a 5 de (B) a de 5 a 95 de (C), - - - - -

15. siendo dicho aducto de epóxido-amina (A) un producto de reacción preparado haciendo reaccionar una resina epóxido con un compuesto amino básico que tiene por lo menos un grupo amino básico, siendo dicha poliamida (B) una poliamida que tiene por lo menos un grupo amino básico y siendo dicho poliisocianato parcialmente bloqueado

20. (C) un compuesto poliisocianato que tiene por lo menos un grupo isocianato bloqueado en la molécula y una media de más de cero a no más de un grupo isocianato libre

por molécula y siendo la relación en peso de 90 a 10 de dicho producto de reacción de (A) y (C) a de 10 a 90 de dicho producto de reacción de (B) y (C) y - - -

5. (II) disolver o dispersar el producto de reacción o mezcla resultante en un medio acuoso con neutralización con un ácido. - - - - -

10. Los aglomerantes preparados según esta invención tienen una dispersabilidad en agua mejor que los revelados en la solicitud de patente norteamericana 612.281. Además, las películas de recubrimiento preparadas a partir de las composiciones preparadas según esta invención tienen excelentes propiedades, particularmente en cuando a resistencia a la corrosión y a la resistencia a los alcalíes. - - - - -

15. El aducto de epóxido-amina (A) a utilizar en esta invención es un producto de reacción obtenido haciendo reaccionar una resina epóxido con un compuesto amino básico que tiene por lo menos un grupo amino básico. El producto de reacción de resina epóxido y de compuesto amino básico no está particularmente limitado en cuanto a las condiciones de
20. reacción bajo las que se prepara, siempre que se obtenga por reacción entre aquéllos. Son utilizables como resina epóxido las obtenidas a partir de compuesto fenólico y epíclorhidrina, que contienen por lo menos dos grupos epóxido por molécula y que tienen usualmente un peso molecular de

- unos 200 a 4.000, preferentemente de unos 400 a 2.000. Son ejemplos más específicos de resinas de tipo fenol la resina epóxido preparada a partir de bisfenol A y epiclorhidrina, la resina epóxido preparada a partir de bisfenol A hidrogenado y epiclorhidrina, la resina epóxido preparada a partir de bisfenol A y beta-metilepiclorhidrina, el poliglicidiléter de resina novolac, etc., entre los que es especialmente preferida la resina epóxido obtenida a partir de bisfenol A y epiclorhidrina. Con esta invención tal resina epóxido de tipo fenol es utilizable conjuntamente con compuestos poliepóxido tales como poliglicidiléter de etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano o alcohol polihídrico similar, poliglicidiléster de ácido adípico, ácido ftálico, ácido dímero o ácido policarboxílico similar, poliepóxido obtenido por epoxidación de olefina alicíclica o 1,2-polibutadieno, etc. Los compuestos poliepóxido pueden emplearse en una cantidad de hasta unos 50% en peso siempre que no perjudiquen la resistencia a la corrosión de las resinas epóxido de tipo fenol. - - - - -

20. Son ejemplos del compuesto amino básico a hacer reaccionar con la resina epóxido los compuestos amino alifáticos o alicíclicos que tienen un grupo amino primario y/o secundario. Los ejemplos preferibles son monoaminas tales como mono- o dialquilamina, mono- o dialcanolaminas y poliaminas tales como poliaminas de polialquileno, etc. Las monoaminas útiles son las mono- o dialquilaminas que tienen

- unos 1 a 18 átomos de carbono, tales como propilamina, butilamina, dietilamina, dipropilamina, etc. Son ejemplos de mono- o dialcanolmonoaminas la etanolamina, propanolamina, dietanolamina, dipropanolamina, etc. Son ejemplos útiles de
5. otras monoaminas la piperidina, ciclohexilamina, pirrolidina, morfolina, etc. Son ejemplos de polialquilenpoliaminas la etilendiamina, hexametilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, propilendiamina, dipropilentriamina, butilendiamina. Son ejemplos de otras
10. poliaminas la N-aminoetanolamina, dietiletilendiamina, dietilaminopropilamina, hidroxietilaminopropilamina, monometilaminopropilamina, piperacina, N-metilpiperacina, N-aminoetilpiperacina, etc. Son particularmente preferibles las monoaminas alifáticas solubles en agua tales como dietilamina, dietanolamina, etc., con respecto a la reactividad con
15. la resina epóxido. Según esta invención, puede utilizarse una amina aromática en combinación con la amina alifática o alicíclica en una cantidad tal que el producto de reacción de la resina epóxido y la amina básica, cuando se neutraliza con ácido, siga siendo dispersable en agua. Son ejemplos
20. de aminas aromáticas útiles la anilina, N-metilanilina, toluídina, bencilamina, m-xililendiamina, m-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilmetano, etc. El uso de tal amina aromática logra el efecto de aumentar las resistencias al agua y a
25. la corrosión de la película de recubrimiento. - - - - -

La reacción de la resina epóxido con el compuesto

- amino básico, que es exotérmica, se efectúa simplemente cuando los reaccionantes se mezclan conjuntamente a temperatura ambiente. Para acabar rápidamente la reacción, sin embargo, es preferible calentar el sistema de reacción a una
5. temperatura de unos 50 a 150°C, ventajosamente a unos 70-130°C. El compuesto amino básico que debe hacerse reaccionar con la resina epóxido puede utilizarse por lo menos en una cantidad tal que el producto resultante pueda hacerse soluble en agua cuando está neutralizado con un ácido.
10. Sin embargo, cuando se utiliza sólo una monoamina primaria como compuesto amino básico, se utiliza preferentemente de 0,5 a 1 mol de los moles totales de la amina por equivalente del grupo epóxido a fin de impedir la gelación. Además, cuando se utiliza sólo una poliamina, es deseable utilizar
15. por lo menos 3/4 mol de amina por equivalente del grupo epóxido para evitar la gelación. Frecuentemente es preferible en tal caso efectuar la reacción por adición de una resina epóxido gota a gota a una amina y después eliminar la amina no reaccionada por destilación o extracción al vacío. Es
20. preferible utilizar disolventes en los que la resina epóxido y el compuesto amino sean solubles y que sean miscibles con agua. Son ejemplos de los mismos el isopropanol, sec-butanol, terc-butanol, monoetiléter de etilenglicol, monoetiléter de dietilenglicol (carbitol) y alcoholes similares,
25. acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de monoetiléter de etilenglicol, acetato de carbitol y ésteres similares, metiletilcetona, diisobutilcetona, metilisobutilcetona, al-

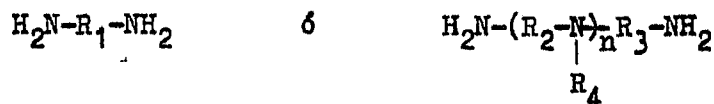
- cohol de diacetona, metiléter de alcohol de diacetona (Pentoxone) y cetonas similares. Cuando se utiliza disolvente, su cantidad es usualmente de hasta unos 60% en peso, preferentemente de unos 10 a 40% en peso, basado en la cantidad total de la resina epóxido y del compuesto amino. - -
- 5.

- La poliamida (B) a utilizar en esta invención es una poliamida que tiene por lo menos un grupo amino básico. Son ejemplos más específicos la poliamida preparada por condensación de ácido dicarboxílico y poliamina, la poliamida obtenida por reacción de poliamina con oligómero preparado por la polimerización de apertura de anillo de lactama tal como épsilon-caprolactama, poliésterpoliamida de alcanolamina y ácido dicarboxílico, etc. Los ácidos dicarboxílicos útiles son los representados por la fórmula general - - - -
- 10.



15. en que R es un grupo hidrocarbúrico alifático saturado o insaturado o un grupo hidrocarbúrico aromático que tiene de 1 a 34 átomos de carbono. Son ejemplos preferibles el ácido ftálico, ácido malónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido succínico, ácido acelaico, ácido adípico, ácido sebáccico, ácido dodecilsuccínico, ácido dímero, etc. Las poliaminas son polialquilenpoliaminas que tienen un grupo amino primario en ambos extremos de la cadena principal, represen
- 20.

tadas por las fórmulas generales - - - - -



- en que  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_3$  son grupos hidrocarbúricos alifáticos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, respectivamente,  $\text{R}_4$  es hidrógeno o grupo hidrocarbúrico alifático que tiene de 1 a 3 átomos de carbono y  $n$  es un entero de 1 a 6. Son ejemplos preferibles la etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, hexametilendiamina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina, hexaetilenheptamina, heptaetilenoctamina, dietilentriamina, trietilentetramina, bis(3-aminopropil)amina, 1,3-bis(3'-aminopropilamino)propano, etc. Las alcanolaminas útiles incluyen las que tienen de 2 a 6 átomos de carbono tales como etanolamina, propanolamina, hidroxietilaminopropilamina, etc. Dado que la poliamida (B) debe tener un grupo amino, existe la necesidad de hacer reaccionar el ácido dicarboxílico con un exceso de poliamina o alcanolamina. Por ejemplo, se hace reaccionar un mol de ácido dicarboxílico con de 0,8 a 2,0 moles de poliamina, o con de 1,0 a 2,5 moles de alcanolamina, o se hace reaccionar de 0,1 a 0,6 mol de poliamina con un mol de un oligómero preparado por medio de la polimerización de apertura de anillo de una lactama. Tal reacción se conduce a una temperatura de 100 a 250°C en una atmósfera de nitrógeno o a una temperatura de 70 a 200°C a presión reducida, mientras se elimina del sistema el agua

resultante. - - - - -

5. A fin de obtener poliamidas solubles en disolventes orgánicos y que tengan bajos puntos de fusión y bajas viscosidades es preferible utilizar al menos parcialmente un ácido graso dimérico como ácido dicarboxílico y dietilentríammina o polialquilenpoliamina similar como poliamina. -

10. El poliisocianato parcialmente bloqueado (C) a utilizar según esta invención es un compuesto poliisocianato que tiene por lo menos un grupo isocianato bloqueado en la molécula y una media de más de cero a no más de un grupo isocianato libre por molécula. Si el compuesto contiene menos de un grupo isocianato bloqueado en la molécula, la composición de recubrimiento electroforético resultante tiende a presentar menor curabilidad cuando se cuece, mientras que  
15. si el número medio de grupos isocianato libres por molécula es superior a uno puede tener lugar gelación en el curso del contacto entre el compuesto poliisocianato parcialmente bloqueado y el producto de reacción de la resina epóxido y del compuesto amino básico, o poliamida que tiene grupos  
20. amino básicos, por lo que es objeccionable. - - - - -

25. El poliisocianato parcialmente bloqueado puede prepararse fácilmente haciendo reaccionar un compuesto poliisocianato que tiene por lo menos dos grupos isocianato en la molécula con un agente de bloqueo en una cantidad suficiente para permitir que el producto resultante contenga más

- de 0 a no más de un grupo isocianato libre por molécula como media. Debido a que esta reacción es altamente exotérmica, es deseable añadir el agente de bloqueo gota a gota al compuesto poliisocianato. Preferentemente la reacción se realiza a una baja temperatura de unos 20 a 80°C. Son ejemplos de compuestos poliisocianato útiles los que contienen por lo menos dos grupos isocianato en la molécula, tales como m- o p-fenilendiisocianato, 4,4'-difenilmetandiisocianato, 2,4- ó 2,6-tolilendiisocianato, m- o p-xililendiisocianato y compuestos diisocianato aromáticos similares; hexametilendiisocianato, diisocianato de ácido dímero, diisocianato de isoforona y compuestos diisocianato alifáticos o alicíclicos similares; aductos de tales compuestos diisocianato aromáticos, alifáticos o alicíclicos y etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol y polioles similares; trímeros de tales diisocianatos aromáticos, alifáticos o alicíclicos; etc. Son preferibles de entre estos ejemplos el poliisocianato aromático tal como toliendiisocianato, xililendiisocianato y aducto de toliendiisocianato o xililendiisocianato y poliol. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Los agentes de bloqueo a utilizar son compuestos de hidrógeno activos y volátiles de bajo peso molecular tales como metanol, etanol, propanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, monoetiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol y monoalcoholes alifáticos, alicíclicos o aromáticos similares, dimetil- o dietilamino-

25.

5. etanol e hidroxiaminas terciarias similares, acetoxima, oxima de metiletilcetona y oximas similares, acetilacetona, acetoacetato, malonato y compuestos de metileno activos similares, fenol, épsilon-caprolactama, etc. Entre estos ejemplos son preferibles los monoalcoholes alifáticos. - - - -

10. La composición de resina, componente principal de la composición preparada según esta invención, puede prepararse a partir de los compuestos (A), (B) y (C) mezclando o haciendo reaccionar (1) un producto de reacción del aducto de resina epóxido-amina (A) con el poliisocianato (C) y (2) un producto de reacción de la poliamida (B) con el poliisocianato (C). La cantidad de grupos epóxido que se debe hacer que permanezcan en el aducto (A) para la reacción anteriormente mencionada es preferentemente tal que el aducto  
15. preparado no gelificará o no tendrá una viscosidad demasiado alta, a saber no superior a uno por molécula de la resina epóxido. - - - - -

20. La reacción entre el poliisocianato parcialmente bloqueado (C) y el aducto de resina epóxido-amina (A) o la poliamida (B) debe conducirse sin permitir la disociación de los grupos isocianato bloqueados de modo que se evite la gelación. La temperatura de reacción es de 40 a 140°C y preferentemente de 60 a 120°C. Para proteger los grupos amino  
25. primarios contenidos en el compuesto (A) y/o el compuesto (B) y permitir que una cantidad suficiente de grupos amino

- permanezca para la solubilización del producto con un ácido o para la prevención de la gelación, es preferible hacer reaccionar (A) y/o (B) con acetona, metiletilcetona, dietilcetona, metilisobutilcetona o cetona similar que tenga un
5.        substituyente que sea menos propenso al impedimento estérico y convertir parte de los grupos amino primarios en cetimina para la protección antes de la anterior reacción. La reacción de formación de cetimina puede efectuarse fácilmente calentando los reaccionantes a una temperatura de por lo
10.       menos 100°C mientras se separa por destilación el agua resultante. - - - - -

- A fin de permitir la reacción de (C) con (A) ó (B) para dar un producto de reacción de viscosidad reducida y libre de gelación, la reacción puede conducirse con el
15.       uso de un disolvente inactivo respecto al grupo isocianato, tal como alcohol isopropílico, alcohol sec-butílico, alcohol terc-butílico, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de cellosolve, acetato de carbitol, dimetiléter de dietilenglicol, diisobutilcetona, metilisobutilcetona,
20.       Pentoxone o similares. - - - - -

- La reacción del compuesto (A) con el compuesto (C) se conduce en una relación porcentual en peso de 95 a 5 de (A) a de 5 a 95 de (C), preferentemente de 80 a 30 de (A) a de 20 a 70 de (C). En la reacción del compuesto (B)
25.       con el compuesto (C) la relación de (B) a (C) en porcentaje

- en peso es de 95 a 5 de (B) a de 5 a 95 de (C), preferentemente de 80 a 30 de (B) a de 20 a 70 de (C). Cuando el producto de reacción de (A) y (C) se mezcla o hace reaccionar con el producto de reacción de (B) y (C), la relación del
5. primero al último en porcentaje en peso es de 90 a 10 a de 10 a 90, preferentemente de 70 a 30 a de 30 a 70. El mezclado o reacción se realiza a una temperatura desde la ambiente a 150°C y preferentemente de 80 a 130°C. La relación de (A) a (B) en porcentaje en peso en la composición resinosa
10. resultante es de 10 a 90 de (A) a de 90 a 10 de (B), preferentemente de 30 a 70 de (A) a de 70 a 30 de (B) y la relación total de (A) y (B) a (C) es de 50 a 90 de los primeros a de 50 a 10 del último, preferentemente de 65 a 85 de los primeros a de 40 a 15% del último. Cuando los ingredientes
15. se utilizan en las gamas anteriormente mencionadas, las composiciones resultantes dan películas de recubrimiento que tienen mejores propiedades con respecto a la resistencia a la corrosión, a la dureza, a la lisura superficial, a la resistencia al impacto y a la resistencia a los alcalíes. - -
20. El valor amina del producto resinoso resultante es en general de unos 25 a 400 y preferentemente de 50 a 200. Si el valor amina se halla dentro de la anterior gama, la composición de recubrimiento tiene buena dispersabilidad en agua o excelente poder de lanzamiento y la película de recubrimiento obtenida a partir de la misma presenta superior
25. resistencia a la corrosión. - - - - -

Según esta invención, la cantidad y el tipo del isocianato a combinar con los componentes (A) y (B) es libremente variable, dando composiciones de recubrimiento electroforético de propiedades variables. Además, la relación del producto de reacción de (A) y (C) al producto de reacción de (B) y (C) es también variable según se desee. Por ejemplo, cuando se utiliza un compuesto de alto peso molecular como (A) y un compuesto de bajo peso molecular como (B), la viscosidad puede ajustarse con mayor facilidad haciendo reaccionar una cantidad mayor de (C) con (B) y una cantidad menor de (C) con (A). Esto produce una influencia favorable sobre las características electroforéticas. Además, cuando (A) es un compuesto que puede no reaccionar fácilmente con grupos isocianato bloqueados y (B) es un compuesto que puede llevarse a la reacción con el mismo durante la cocción, es posible hacer reaccionar una cantidad mayor de (C) con (A) y hacer reaccionar una cantidad menor de (A) con (B) para la preparación de la resina a fin de asegurar un curado rápido por cocción. - - - - -

El aglutinante resinoso se neutraliza entonces con un ácido y se hace por ello soluble o dispersable en agua. El ácido a utilizar para la neutralización es ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido hidroxiacético, ácido láctico o ácido orgánico soluble en agua similar, o ácido clorhídrico, ácido fosfórico o ácido inorgánico soluble en agua similar. El ácido se utili

za en una cantidad tal que sea por lo menos suficiente para hacer que el aglutinante sea soluble o dispersable en un medio acuoso y es no más del equivalente de los grupos amino contenidos en el aglutinante. La composición acuosa obtenida por neutralizado con el ácido y que se disuelve o dispersa en un medio acuoso tiene usualmente una concentración de aglutinante de unos 3 a 30% en peso, preferentemente de unos 5 a 15% en peso, y un pH de unos 3 a 9, preferentemente de unos 5 a 7. - - - - -

5.

10.

El medio acuoso a utilizar según esta invención es agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico. Los disolventes orgánicos útiles son una amplia variedad de los miscibles con agua tales como por ejemplo etanol, isopropanol, sec-butanol, monoetiléter de etilenglicol, monobutiléter de etilenglicol y alcoholes similares, acetato de butilo, acetato de monoetiléter de etilenglicol, carbitol, acetato de carbitol y ésteres similares, metiletilcetona, alcohol de diacetona y cetonas similares. El disolvente se utiliza, usualmente, en una cantidad de hasta el 50% en peso basado en agua. - - - - -

15.

20.

La disolución o dispersión acuosa de la composición de recubrimiento electroforético preparada según esta invención puede contener si se desea un pigmento, un surfactante, un catalizador de curado y similares. Los pigmentos útiles incluyen los pigmentos colorantes y los pigmentos ex

25.

- tensores. Son ejemplos de los pigmentos colorantes varios pigmentos colorantes usuales tales como óxido de hierro rojo, dióxido de titanio, negro de carbón, etc. Son ejemplos de pigmentos extensores la arcilla, la mica, el talco, el carbonato cálcico y pigmentos extensores usuales similares.
5. El surfactante puede utilizarse, aunque no es siempre necesario dado que la composición es totalmente soluble o dispersable en agua sin el surfactante. Son utilizables por ejemplo los surfactantes no iónicos tales como polioxietilenglicol o polioxipropilenglicol y sus derivados. Además pueden
10. utilizarse como catalizador de curado una amplia variedad de catalizadores de curado usuales tales como, por ejemplo, acetato, naftenato, oleato, cromato, fosfato y sales similares de bismuto, plomo, estaño, hierro, cobalto, níquel, aluminio, zinc, manganeso, cobre, circonio y metales similares.
15. -----

- La presente composición preparada según la invención puede también contener una resina soluble en agua, neutra o catiónica que sea compatible con aquélla en una cantidad tal que no perjudique la resistencia a la corrosión de la composición. Son ejemplos de resinas neutras la resina de fenol soluble en agua, la resina de melamina soluble en agua, poliacrilamida, poliacrilamida metilolada, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, polivinilpirrolidona y metiléter de polivinilo. Son ejemplos de resina catiónica
20. copolímeros que comprenden metacrilato de dialquilaminoeti-
- 25.

lo o metacrilato de dialquilaminopropilo, producto de adición de copolímero de metacrilato de glicidilo y amina secundaria. - - - - -

5. La disolución o dispersión acuosa de la composición de recubrimiento preparada según la presente invención puede aplicarse electroforéticamente con resultados satisfactorios empleando aparatos usuales de recubrimiento electroforético. El artículo a recubrir sirve de cátodo y una placa de carbón ordinario. La operación de recubrimiento electroforético puede realizarse bajo condiciones usuales. Por ejemplo, el artículo recubierto se cuece entonces para curarlo usualmente a una temperatura de 150 a 250°C y preferentemente de 170 a 210°C, durante 15 a 45 minutos. Cuando el recubrimiento está cocido, los grupos isocianato bloqueados de la resina liberan el agente de bloqueo y sufren reacción de reticulación con los grupos amino, amido, hidroxilo y similares de la resina para efectuar el curado. - - - - -

10.

15.

La composición de recubrimiento electroforético preparada según esta invención es adecuada para el recubrimiento de planchas de acero normal tratadas con fosfato de zinc y fosfato de hierro así como planchas de acero no tratadas que son propensas a la corrosión. Las planchas recubiertas obtenidas, aunque libres de compuesto de cromo hexavalente, presentan alta resistencia a la corrosión. Esto es una característica relevante de esta invención que no se ha

20.

25.

alcanzado por medio de las composiciones convencionales de recubrimiento electroforético. La presente composición es también adecuada para el recubrimiento de planchas de acero cincadas y estañadas así como de substratos de aluminio y co  
5. bre y de aleación de cobre. - - - - -

Esta invención se describirá a continuación con mayor detalle con referencia a los ejemplos, en los que las partes y porcentajes lo son en peso. Los ensayos se realiza  
ron como se indica a continuación. - - - - -

10. (1) Valor amina:

Una cantidad de 0,2 a 0,3 g de muestra se coloca en un matraz Erlenmeyer de 100 ml y se funde por calenta-  
miento. Después de enfriar, la muestra se titula con disolu-  
ción acuosa de HCl 1/10N utilizando Bromophenol Blue como  
15. indicador. La cantidad del titulante se mide cuando el co-  
lor ha virado de azul a amarillo para calcular el valor ami-  
na a partir de la siguiente ecuación: - - - - -

$$\text{Valor amina} = \frac{\text{Cantidad de soln. HCl 1/10N (ml)} \times \text{Factor de soln. HCl 1/10N}}{\text{Cantidad de mues- tra (g)} \times \text{Contenido de sólidos (\%)} \times \frac{1}{100}} \times 5,61$$

(2) Dureza de lápiz:

Se deja que un panel de ensayo permanezca en una  
20. cámara de temperatura y de humedad constantes, a una tempe-

ratura de  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$  y a una humedad de 75% durante 1 hora.

Se afila perfectamente un lápiz (marca: "UNI", producto de Mitsubishi Pencil Co., Ltd., Japón) por medio de una maquinilla y entonces se raspa la punta aguda del lápiz para que

5. quede plana. Se presiona firmemente el lápiz contra la superficie de recubrimiento del panel de ensayo con un ángulo de  $45^{\circ}$  entre el eje del lápiz y la superficie del recubrimiento y el lápiz se empuja hacia delante a una velocidad constante de 3 cm/seg tal como queda posicionado en este estado. El mismo procedimiento se repite 5 veces con otros tantos lápices que tienen varias durezas. La dureza del recubrimiento se expresa en términos de la más alta de las durezas de los lápices con que el recubrimiento permanece entero durante más de 4 pasadas. - - - - -
- 10.

15. (3) Resistencia al impacto:

Después de dejar que la placa recubierta permanezca en una cámara de temperatura y de humedad constantes, a una temperatura de  $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$  y a una humedad de 75% durante 1 hora, se realiza el siguiente ensayo en la misma cámara.

20. Un soporte y una punta de impacto del tamaño requerido (0,5 pulgadas -aprox., 12,7 mm- de diámetro) se ajustan en un aparato Du Pont de medida de la resistencia al impacto y la placa se dispone entre ambos, con la superficie recubierta de la placa hacia arriba. El peso (1 kg) se deja caer sobre
25. la punta de impacto desde la altura prescrita y la placa se

saca y después de haberla dejado durante una hora en la habitación se observa el daño de la superficie. - - - - -

(4) Resistencia a la corrosión:

5. Se forman líneas de corte diagonales en la película de la placa de ensayo de modo tal que se alcance la placa de base. La placa de ensayo se somete entonces a un ensayo de pulverización de salmuera utilizando una disolución acuosa al 5% de sal común a una temperatura de 35°C y a una humedad del 100%. - - - - -

10. (5) Lisura superficial:

Determinada a ojo desnudo. - - - - -

(6) Valor Erichsen:

15. La placa recubierta se coloca en una cámara de temperatura y de humedad constantes mantenida a 20°C y a una humedad de 75% durante 1 hora. Después la placa se coloca en la máquina del ensayo Erichsen. - - - - -

20. Un punzón que tiene un radio de 10 mm se fuerza hacia afuera en una distancia predeterminada en contacto con la cara posterior de la placa y a una velocidad tan uniforme como sea posible de aproximadamente 0,1 mm/seg. La parte forzada de la placa se controla a ojo desnudo por lo que se refiere a formación de grietas o al pelado inmediatamente

después del forzamiento a fin de determinar la distancia máxíma (mm) de la carrera del punzón que no provoca cambios en el recubrimiento. - - - - -

(7) Resistencia a los alcalíes:

5. La placa recubierta se sumerge en una disolución de sosa cáustica que tiene una concentración del 5% en peso y que se mantiene a 20°C. La placa se saca después del período prescrito y se lava con agua suavemente y, después de haberla dejado a temperatura ambiente durante 1 hora, se observa el daño de la superficie. - - - - -
- 10.

Ejemplo 1

- Una cantidad de 950 partes de una resina epóxido del tipo bisfenol A que tiene un equivalente epóxido de 950 (marca: "Epikote 1004", producto de Shell Chemical Co., Ltd., Japón) se disuelve en 200 partes de acetato de butilo y la disolución se añade gota a gota a una mezcla de 60 partes de etilendiamina y 100 partes de acetato de butilo a una temperatura de hasta 60°C. Después de cesar la generación de calor, la mezcla de reacción se mantiene a 80°C durante 2 horas y luego se destila a presión reducida para eliminar el disolvente y la diamina no reaccionada, dando un aducto de resina epóxido-amina que tiene un valor amina de 110. El aducto se refluje con calentamiento junto con 120 partes de metiletilcetona y 50 partes de tolueno para convertir con
- 15.
- 20.

ello el grupo amino terminal en cetimina. Al producto se le añaden 380 partes de Pentoxone. - - - - -

- Separadamente, se añaden 81,4 partes de n-butanol, gota a gota, a 174 partes de diisocianato de toluileno (una
5. mezcla de 80% de diisocianato de 2,4-tolileno y 20% de diisocianato de 2,6-tolileno) a una temperatura de hasta 50°C en un período de 2 horas y la mezcla de reacción se mantiene después a 60°C durante 1 hora para obtener 255 partes de un diisocianato parcialmente bloqueado que tiene una relación molar de 1:1,1 (diisocianato de toluileno:n-butanol).
10. El diisocianato parcialmente bloqueado (255 partes) se añade a la anterior mezcla y la mezcla resultante se hace reaccionar a 70°C durante 2 horas, dando una resina epóxido aductada con amina que contiene poliisocianato bloqueado y
15. que tiene un valor amina de 69. - - - - -

- Se calientan ácido adípico (146 partes) y 124 partes de dietilentriamina en una atmósfera de nitrógeno gaseoso con agitación para eliminar agua. La mezcla se mantiene después a 190-200°C durante 3 horas y luego se enfría para
20. preparar 230 partes de una resina poliamida que tiene un valor amina de 560. Esta resina, (230 partes), 70 partes de metiletilcetona y 15 partes de tolueno se refluyen con calentamiento y se hacen reaccionar con ello hasta que no se desprende agua para convertir el grupo amino terminal en cet
25. timina, - - - - -

- Una cantidad de 219 partes (sólidos) de poliisocianato (marca: "Desmodur L", producto de Bayer A.G., Alemania Occidental) preparada a partir de 1 mol de trimetilolpropano y 3 moles de diisocianato de toluileno, se añade gota a gota a 60 partes de cellosolve a una temperatura de hasta 50°C y la mezcla se mantiene a 70°C durante 2 horas para obtener 279 partes (sólidos) de poliisocianato parcialmente bloqueado. El poliisocianato parcialmente bloqueado (279 partes, sólidos) se añade gota a gota al producto que contiene cetimina a 50-60°C y la mezcla se mantiene a 70°C durante 2 horas y luego se enfría, dando una resina poliamida que contiene isocianato bloqueado y que tiene un valor amina de 140. Esta resina se mezcla con la resina epóxido aducada con amina, y que contiene isocianato bloqueado para obtener una composición de resina que contiene unos 63% de sólidos y que tiene un valor amina de 93. A 160 partes de la composición se le añaden 6,5 partes de ácido láctico y 112,5 partes de agua desionizada para preparar una dispersión acuosa que contiene unos 40% de sólidos. Se añaden dióxido de titanio (20 partes), 9 partes de arcilla y 3 partes de silicato de plomo a la dispersión y la mezcla se amasa en un molino de bolas durante 20 horas y se diluye con agua desionizada para formular un baño de recubrimiento electroforético que contiene 13% de no volátiles y que tiene un pH de 6,0. Se recubren electroforéticamente planchas de acero desgrasadas a 280 V durante 3 minutos con el uso del baño y se cuecen a 180°C durante 30 minutos. La película de recu-
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.
  - 25.

brimiento tiene un espesor de 18 micras, una dureza de lápiz de 3H y las siguientes propiedades: - - - - -

|    |  |                         |
|----|--|-------------------------|
|    | Resistencia al impacto (1/2 pulgadas, 1 kg, 50 cm) | Sin cambio              |
| 5. | Resistencia a la corrosión                         | Sin cambio en 240 horas |
|    | Lisura superficial                                 | Excelente               |
|    | Valor Erichsen                                     | Por lo menos 7 mm       |

#### Ejemplo 2

10. Una cantidad de 500 partes de una resina epóxido del tipo bisfenol A que tiene un equivalente epóxido de unos 500 (marca: "Araldite 7072", producto de Ciba Geigy A.G., Suiza) se disuelve en 250 partes de acetato de butilo con calentamiento y se añaden a la disolución 63 partes de dietanolamina, La mezcla se hace reaccionar durante 2 horas.
15. Una cantidad de 276 partes de un aducto (relación molar: 1:1) preparada a partir de 174 partes de diisocianato de toluileno (la misma mezcla que la utilizada en el Ejemplo 1) y 102 partes de n-hexanol, se añade a la mezcla de reacción. La mezcla resultante se hace reaccionar a 70°C durante 2 horas.
20. Por separado, una mezcla de 187 partes de ácido dímero (marca: "Versadyme 216", producto de Daiichi General Co., Ltd., Japón), 55 partes de ácido isoftálico y 103 partes de dietilentriamina se calienta con agitación y se hace reaccionar a 220°C durante 2 horas mientras se elimina el agua

- destilada. La mezcla de reacción se enfría después a 120°C y a presión reducida. A la mezcla enfriada se le añade entonces 250 partes de metilisobutilcetona y la mezcla resultante se refluje para la reacción hasta que no se separa
5. agua por destilación (durante unas 10 horas) y luego se enfría a 60°C. A la mezcla de reacción se le añaden 133 partes del aducto 1:1 de diisocianato de tolueno y n-hexanol y la mezcla se hace reaccionar durante 2 horas. La mezcla de reacción obtenida se mezcla con el anterior producto de
10. reacción de resina epóxido y la mezcla se hace reaccionar con agitación y calentamiento a 80°C durante 1 hora, dando una composición de resina que contiene 74% de sólidos y que tiene un valor amina de 65. Con 135 partes de la composición se mezclan 4,2 partes de ácido acético glacial y 139 partes
15. de agua desionizada para obtener una dispersión acuosa neutralizada al 36%. Se añaden dióxido de titanio (20 partes), 9 partes de arcilla y 3 partes de silicato de plomo a la dispersión y la mezcla se amasa en un molino de bolas durante 20 horas y se diluye con agua desionizada para formular
20. un baño de recubrimiento electroforético que contiene 13% de sólidos y que tiene un pH de 5,4. Se recubren electroforéticamente, a 190 V durante 3 minutos, mediante el uso del baño, planchas de acero tratadas con fosfato de hierro, y se cuecen a 170°C durante 25 minutos. La película de recu-
25. brimiento tiene un espesor de 26 micras, una dureza de lápiz de 2H y las siguientes propiedades: - - - - -

|    |   |                          |
|----|---|--------------------------|
|    | Resistencia al impacto (1/2 pulgada, 1 kg, 50 cm) | Sin cambio               |
|    | Resistencia a la corrosión                        | Sin cambio en 760 horas  |
|    | Lisura superficial                                | Excelente                |
| 5. | Valor Erichsen                                    | Por lo menos 7 mm        |
|    | Resistencia a los alcalíes (5% NaOH, 20°C)        | Sin cambio en 1000 horas |

### Ejemplo 3

- Una mezcla de 400 partes de una resina epóxido del tipo bisfenol A que tiene un equivalente epóxido de unos 200 y 200 partes de acetato de cellosolve se calienta a 60°C. Una mezcla de 61 partes de monoetanolamina y 32 partes de dietilamina se añade a la mezcla calentada. La mezcla resultante se hace reaccionar a 70°C durante 3 horas.
- 10.
15. Al producto de reacción se le añaden 258 partes de un aducto de un mol de diisocianato de xilileno y un mol de n-butanol. La mezcla se hace reaccionar a 70°C durante 2 horas para obtener una resina epóxido aductada con amina que contiene isocianato bloqueado. Por separado, se mezclan 400 partes de una resina poliamida del tipo ácido dímero (marca: "Versamid 110", producto de Daiichi General Co., Ltd., Japón) con 200 partes de dietilcetona y la mezcla se refluye con calentamiento hasta que no se separa agua por destilación. A la mezcla de reacción, enfriada después a 80°C, se le añaden 128 partes (sólidos) de un aducto de 2 moles de cellosolve y un mol de un producto de adición (marca:
- 20.
- 25.

"Takenate D-102", producto de adición de 3 moles de diisocianato de toliileno y un mol de trimetilcletano, producido por Takeda Chemical Industry Co., Ltd., Japón). La mezcla se hace reaccionar durante 2 horas. La mezcla de reacción

5. resultante se mezcla con la resina epóxido aductada con amina que contiene isocianato bloqueado. La mezcla se hace reaccionar a 100°C durante 1 hora para preparar una composición de resina que contiene 78% de sólidos y que tiene un valor amina de 81. Con 128 partes de la composición se mezclan

10. 7,8 partes de ácido hidroxiacético al 70% y 152 partes de agua desionizada para obtener una dispersión acuosa neutralizada al 36%. A la dispersión se le añaden 18 partes de óxido de hierro rojo, 12 partes de talco y una parte de oleato de plomo y la mezcla se amasa en un molino de bolas

15. durante 20 horas y luego se diluye con agua desionizada para formular un baño de recubrimiento electroforético que contiene 15% de sólidos y que tiene un pH de 5,9. Se recubren electroforéticamente planchas de acero desgrasadas, a 160 V durante dos minutos con el uso del baño y se cuacan

20. a 190°C durante 15 minutos. La película de recubrimiento tiene un espesor de 21 micras, una dureza de lápiz de H y las siguientes propiedades: - - - - -

|     |  |                         |
|-----|--|-------------------------|
| 25. | Lisura superficial   | Excelente               |
|     | Resistencia al impacto (ensayador Du Pont, 1/2 pulgada, 1 kg, 50 cm) | Sin cambio              |
|     | Valor Erichsen   | Por lo menos 7 mm       |
|     | Resistencia a la corrosión   | Sin cambio en 480 horas |
|     | Resistencia a los alcalies (5% NaOH, 200°C)                          | Sin cambio en 760 horas |

Ejemplo 1 de comparación

- Una cantidad de 500 partes de resina epóxido (marca: "Epikote 1001", producto de Shell Chemical Co., Ltd., Japón), de equivalente epóxido 500, se disuelve en 300 partes de metilisobutilcetona y se añaden a la disolución 73 partes de dietilamina, gota a gota, a 80-100°C. La mezcla se calienta a 120°C y se mantiene a la misma temperatura durante 1 hora. Luego se añaden gota a gota 174 partes de diisocianato de tolueno a 180 partes de monoetiléter de etilenglicol, a 60-80°C y la mezcla se calienta a 120°C y se mantiene a la misma temperatura durante 1 hora. La mezcla de reacción se mezcla con el producto de reacción de resina epóxido-amina obtenido anteriormente para preparar una composición de resina que contiene unos 74% de sólidos. A la composición (135 partes) se le añaden 5 partes de ácido acético y 860 partes de agua desionizada para formular una dispersión acuosa que contiene 10% de sólidos y que tiene un pH de 4,0. La dispersión resulta contener algo de insolubles en agua suspendidos en la misma. La dispersión se utiliza como baño de recubrimiento para recubrir electroforéticamente una plancha de acero desgrasada, a 25°C y 190 V durante 2 minutos. La plancha recubierta se cuece a 180°C durante 30 minutos para obtener una película dura de un espesor de 12 micras que tiene una dureza de lápiz de 5H. La película no tiene buena lisura y presenta defectos tales como orificios finos y avejigamientos. La película se hincha con
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- acetona y se agrieta cuando un peso determinado (0,5 pulgadas -aproximadamente 12,7 mm- y 1 kg) se deja caer contra la misma desde una altura de 20 cm. Sin embargo, cuando se somete a ensayo de resistencia a la corrosión la película
5. permanece libre de cambio alguno durante 240 horas. - - - -

Ejemplo 2 de comparación

- Una cantidad de 500 partes de resina epóxido del tipo bisfenol A ("Epikote 1001"), de equivalente epóxido 500, se disuelve en 200 partes de tolueno y se añaden gota a gota a la disolución 73 partes de dietilamina a 80-100°C.
10. Entonces la mezcla se calienta a 120°C y se mantiene a la misma temperatura durante 1 hora. A la mezcla de reacción se le añaden además 280 partes de ácido graso de aceite deshidratado de castor y la mezcla resultante se calienta a
15. 110°C primero y luego progresivamente a 200°C mientras se elimina el exceso de toluol. La mezcla se refluxe a la misma temperatura durante 5 horas para efectuar la reacción hasta que su valor ácido se reduce a 5 o menos mientras se separa el agua resultante por destilación. Acabada la reac-
20. ción se destila a presión reducida, se añaden 300 partes de acetato de butilo al residuo y la mezcla se enfría a 100°C. A la mezcla enfriada se le añaden 248 partes de un producto de reacción de diisocianato de toluileno y n-butanol (en una relación molar de 1:1) preparado por separado y la mezcla
25. se calienta a 120°C y se mantiene a la misma temperatura du

- rante 2 horas para dar una composición de resina que contiene aproximadamente 79% de sólidos. A la composición (127 partes) se le añaden 5,6 partes de ácido acético y 127 partes de agua desionizada para preparar una dispersión acuosa que contiene 40% de sólidos. La dispersión es de color blanco muy turbido. De la misma manera que en el Ejemplo 2, la dispersión se formula para constituir una composición con pigmentos dispersados que contiene 13% de no volátiles y que tiene un pH de 3,8. La composición se utiliza como baño de recubrimiento para recubrir electroforéticamente una plancha de acero desgrasada, a 30°C y 130 V durante 3 minutos. La plancha recubierta se cuece entonces a 180°C durante 30 minutos para obtener una película de un espesor de 28 micras que tiene una dureza de lápiz de H. A 130 V y durante 3 minutos el baño tiene un poder de lanzamiento de 8,0 cm. Cuando se ensaya por lo que se refiere a la resistencia al impacto con el peso prescrito (0,5 pulgada -aprox., 12,7 mm- 1 kg) a 50 cm, la película permanece sin cambio, mientras que el ensayo de pulverización de sal produce una marcada vejigación en las porciones cortadas de la película a las 72 horas. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

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

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de preparar composiciones de recubrimiento electroforético catiónico, caracterizado por que comprende las etapas de: - - - - -

5. (I) hacer reaccionar o incorporar conjuntamente - - - - -

(1) un producto de reacción de un aducto de epóxido-amina (A) y un poliisocianato parcialmente bloqueado (C) en una relación en peso de 95 a 5 de (A) a de 5 a 95 de (C) y - - - - -

10. (2) un producto de reacción de una poliamida (B) y un poliisocianato parcialmente bloqueado (C) en una relación en peso de 95 a 5 de (B) a de 5 a 95 de (C), - - - - -

15. siendo dicho aducto de epóxido-amina (A) un producto de reacción preparado haciendo reaccionar una resina epóxido con un compuesto amino básico que tiene por lo menos un grupo amino básico, siendo dicha poliamida (B) una poliamida que tiene por lo menos un grupo amino básico y siendo dicho poliisocianato parcialmente bloqueado (C) un compuesto poliisocianato que tiene por lo menos un grupo isocianato bloqueado en la molécula y una media de más de cero a no más de un grupo isocianato libre por molécula y siendo la relación en peso

20.



de 90 a 10 de dicho producto de reacción de (A) y (C)  
a de 10 a 90 de dicho producto de reacción de (B) y  
(C) y - - - - -

5, (II) disolver o dispersar el producto de reacción o mezcla  
resultante en un medio acuoso con neutralización con  
un ácido, - - - - -

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la resina epóxido tiene un peso molecu-  
lar de unos 200 a 4000. - - - - -

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-  
racterizado porque el peso molecular es del orden de unos  
400 a 2000. - - - - -

15. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque la resina epóxido es obtenida a partir  
de bisfenol A y epíclorhidrina, - - - - -

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado porque el compuesto amino básico es un compues-  
to amino alifático o alicíclico que tiene un grupo amino  
primario y/o secundario. - - - - -

20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, ca-  
racterizado porque el compuesto amino básico es una monoami-  
na alifática soluble en agua. - - - - -



7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la resina epóxido se hace reaccionar con el compuesto amino básico a una temperatura de unos 50 a 150°C. - - - - -

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la poliamida es un producto preparado por condensación de un ácido dicarboxílico y poliamina, un producto preparado por reacción de una poliamina con un oligómero preparado por medio de la polimerización por apertura de anillo de una lactama o una poliesterpoliamida de una alcanolamina y ácido dicarboxílico. - - - - -
- 10.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto poliisocianato parcialmente bloqueado es un poliisocianato aromático que tiene por lo menos un grupo isocianato bloqueado en la molécula y una media de más de cero a no más de un grupo isocianato libre por molécula. - - - - -

15.

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el poliisocianato aromático es diisocianato de toluileno, diisocianato de xilileno o un aducto de diisocianato de toluileno o diisocianato de xilileno y un poliol. - - - - -

20.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción de (A) y (C) se



obtiene haciendo reaccionar de 80 a 30 de (A) con de 20 a 70 de (C) en relación en peso. - - - - -

5. 12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción de (B) y (C) se obtiene haciendo reaccionar de 80 a 30 de (B) con de 20 a 70 de (C) en relación en peso. - - - - -

10. 13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el producto de reacción de (A) y (C) se mezcla o hace reaccionar con el producto de reacción de (B) y (C) en una proporción tal que la relación en peso es de 90 a 10 del primer producto de reacción a de 10 a 90 del último producto de reacción. - - - - -

15. 14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido a utilizar para la neutralización es un ácido orgánico o inorgánico insoluble en agua. -

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el aglutinante resinoso tiene un valor amina de unos 25 a 400. - - - - -

20. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el valor amina es del orden de unos 50 a 200. - - - - -

17.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-

racterizado porque la composición se dota de aglutinante a una concentración de 3 a 30% en peso. - - - - -

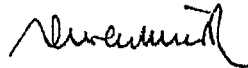
5. 18.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se actúa de forma que el pH sea de unos 3 a 9. - - - - -

19.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARAR COMPOSICIONES DE RECUBRIMIENTO ELECTROFORETICO CATIONICO", - - - - -

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

BARCELONA, 30 JULIO 1977

P.A. M. CURELL SUÑOL



  
maf.