



(19) ES	(11) NUMERO 464315	(10) A 1
	(22) FECHA DE PRESENTACION 21 NOV. 1977	

PATENTE DE INVENCION

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 8727/76	(32) FECHA 24.11.1976	(33) PAIS AUSTRIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "Procedimiento para la obtención de revestimientos catódicamente depositables para el procedimiento de esmaltado por electro-inmersión."		
(71) SOLICITANTE (S) VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT (sociedad austriaca)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE A-1010 WIEN (AUSTRIA) Johannesgasse 14		
(72) INVENTOR (ES) 1.- Helmut HONIG 2.- Georg Pam POUCHIDIS (ambos de nacionalidad austriaca)		
(73) TITULAR (ES) VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT (sociedad austriaca)		
(74) REPRESENTANTE D. Carlos Roeb Ungeheuer.		

1 Se conocen aglutinantes, aunque no pertenecen al estado de
la técnica, para la deposición catódica según el procedi-
miento de esmaltado por electro-inmersión, que contienen,
tanto agrupaciones insaturadas, como también átomos de ni-
trógeno básico. Los productos allí descritos dan por resul-
5 tado en general, películas con buenas propiedades, en es-
pecial respecto a sus propiedades químicas y físicas. La
debilidad de estos productos reside en las propiedades de
extensibilidad frecuentemente defectuosas de las películas
depositadas, así como en la adherencia, en general peor,
10 en especial sobre chapa de acero, no tratada previamente.
De la memoria de la patente británica 1.303.480 se conoce
un procedimiento para la deposición catódica, en que se
emplea un sistema de aglutinantes de acril-copolimerizados
que, en base de los amino-acrilatos empleados, tienen ca-
15 racter básico, en mezcla con poliisocianatos bloqueados,
así como eventualmente otros componentes de reticulación
como resinas de fenol o de epóxido. La reticulación de es-
tos productos se efectúa por desprendimiento de los medios
-de bloqueo desde los poliisocianatos al estufar la pelí-
cula depositada. Los inconvenientes de estos productos re-
siden ante todo en su sistema de endurecimiento, que exi-
20 ge altas temperaturas de estufado, en que se desprenden -
los medios bloqueadores. Estos medios bloqueadores tienen
que ser evaporados, lo que produce la impurificación de -
25 las instalaciones de estufado y del medio ambiente. Si es-
tas fracciones permanecen en la película, esto naturalmen-
te produce grandes pérdidas en la calidad de la película.
Por los medios reticulantes adicionalmente necesarios ade-
30

1

más se influyen negativamente sobre la estabilidad de los baños de inmersión.

5

Ahora se ha encontrado que estos inconvenientes pueden ser vencidos y en los aglutinantes solubles en agua, arriba mencionados, se emulsionan diuretanos o triuretanos especiales.

10

Fué sorprendente que en ellos se obtuvieran emulsiones que, sin utilización de otros emulgadores, también en forma ampliamente diluida, como es usual en los baños de esmaltado por electro-inmersión, presentaron una excelente estabilidad. Las resinas adicionadas influyen tanto sobre el curso

15

de la viscosidad y del endurecimiento en un sentido que garantiza la constitución de superficies de película perfectas y conducen además a una considerable mejora de la adherencia sobre chapa de acero. Puede comprenderse que por estas mejoras también se eleva ulteriormente la resistencia

20

a la corrosión. Además está dada por estas adiciones una posibilidad de regulación para el equivalente de deposición por lo que se influye sobre la estructura de la película. Los revestimientos catódicamente depositables, según el in-

25

vento, para el procedimiento de esmaltado por electro-inmersión, contienen, al lado de pigmentos, medios rellenadores y eventualmente componentes endurecedores y/u otros aditivos, como aglutinante, una emulsión acuosa de

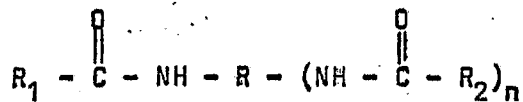
98-50% de peso, preferentemente 95-70% de peso de un aglutinante catiónico, auto-reticulable, diluible con agua después de neutralización parcial o total con ácidos inorgánicos y/u orgánicos, en base de compuestos de epóxidos modificados y

30

2 - 50% de peso, preferentemente de 5 a 30% de un diuretano

1

y/o triuretano de la fórmula general:



5

en que R es un resto de hidrocarburo aromático, cicloalifático o alifático, R₁ puede representar un hidroxietil (met) acrilato o un resto de hidroxipropil (met) acrilato, R₂ el resto de un mono alcohol saturado y/o insaturado alifático por lo menos con 6 átomos de carbono y/o un resto de alquilo o de alquileo por lo menos con 6 átomos de carbono y n el valor 1 o 2.

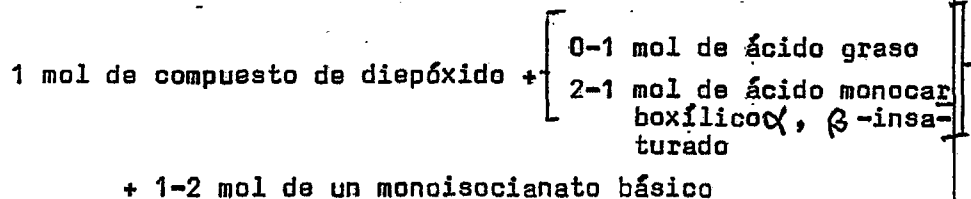
10

Las resinas autorreticulables catiónicas, diluibles con agua, pueden presentar, por ejemplo, de acuerdo con las solicitudes de patente mencionadas inicialmente y que no pertenecen al estado de la técnica los siguientes sistemas de constitución:

15

a) Productos de reacción de compuestos de diepóxido con ácidos α, β -insaturados, así como eventualmente ácidos grasos y monoisocianatos básicos, por ejemplo:

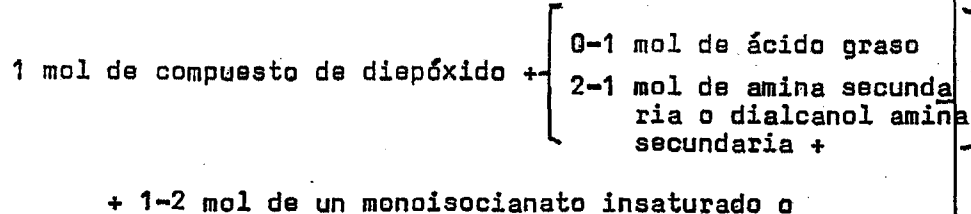
20



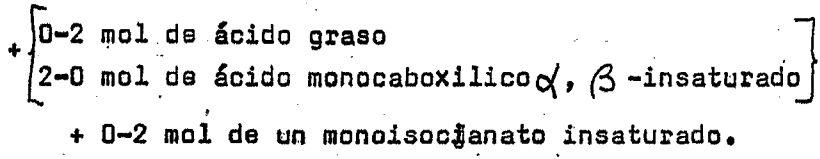
25

b) Productos de reacción de compuestos de diepóxido con monoaminas, así como eventualmente ácidos grasos y monoisocianatos insaturados, por ejemplo

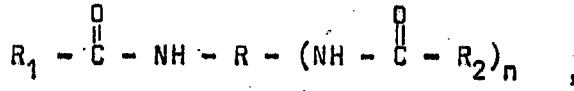
30



1 2 mol de compuesto de diepóxido + 1 mol de diamina primaria-
-terciaria o secundaria-
-secundaria



5 Los amino-grupos del componente catiónico se neutralizan -
parcial o totalmente con ácidos orgánicos y/o inorgánicos,
por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico,
10 ácido fosfórico y análogos. El grado de neutralización de-
pende en cada caso individual de las propiedades del aglu-
tinante utilizado. En general se añade tanto ácido que el
revestimiento pueda ser diluido o dispersado con agua a un
valor de pH desde 4 hasta 9, preferentemente de 6 a 8.
Los diuretanos o triuretanos emulsionados en estas resinas
15 de la fórmula general



20 en que R es un resto de hidrocarburo aromático, cicloalifá-
tico o alifático, R₁ debe representar un resto de hidroxie-
til (met) acrilato o un resto de hidroxipropil (met) acri-
lato, R₂ el resto de un mono alcohol saturado y/o insatura-
do alifático, por lo menos con 6 átomos de carbono y/o un
resto de alquilo o de alquileno con lo menos 6 átomos de car-
25 bono y n el valor de 1 o 2, se prepara por reacción escalo-
nada o simultánea de 1 mol del correspondiente diisocianato
o trisocianato con 1 mol de hidroxietilacrilato o hidroxie-
propilacrilato o los correspondientes metacrilatos y 1 o 2
moles de mono alcohol de cadena más larga saturada o insatu-
30 rada respectivamente de un ácido monocarboxílico correspon-

1 diente a temperaturas de 20 a 80°C con eventualmente en presencia de disolventes inertes a los isocianatos.

5 Son adecuados como isocianatos o triisocianatos, por ejemplo: isocianatos aromáticos, como 2,4-respectivamente 2,6-toluilendiisocianato, 4,4'-difenilmetanisocianato o isocianatos cicloalifáticos como isoporondiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, así como isocianatos alifáticos, como trimetil-hexametilen-1,6-diisocianato, tris-hexametilen-triisocianato.

10 Pueden emplearse como mono-alcoholes de cadena más larga todos los mono-alcoholes por lo menos con 6 átomos de carbono. Son alcoholes saturados de este grupo, por ejemplo, los n-alcanoles, especialmente alcoholes grasos. Pueden emplearse como mono alcoholes insaturados de cadena más larga, por una parte, aquellos con doble enlace α, β -etilénico, como ésteres del ácido acrílico o metacrílico con dioles, di-, tri- o poli-glicoles, así como también alcoholes grasos insaturados.

15 Pueden emplearse además ácidos grasos saturados o insaturados por lo menos con 6 átomos de carbono, como ácido pelargónico, ácido laurílico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linoléico, así como mezclas de tales ácidos, como se obtienen de los aceites naturales. La reacción de ácidos grasos con el isocianato transcurre, como es conocido, con desprendimiento de dióxido de carbono.

20 La combinación de los componentes se efectúa ventajosamente porque los aglutinantes, antes de la adición de agua, eventualmente en calor, se homogeneizan perfectamente. A continuación, eventualmente después de la molienda de la mezcla

30

1 de resina con pigmentos y materiales de relleno, se agita dentro el medio neutralizador y el producto previo se diluye con agua a la concentración de elaboración.

5 La concentración del aglutinante en agua depende de los parámetros del procedimiento en la elaboración durante el procedimiento de electro-inmersión y está situada en el alcance desde 3 a 30% de peso, preferentemente de 5 a 15% de peso.

10 En la deposición, la masa de revestimiento acuosa conteniendo el aglutinante, según el invento, se pone en contacto con un ánodo eléctricamente conductor y con un cátodo eléctricamente conductor, en lo que la superficie del cátodo se reviste con el medio revestidor. Pueden revestirse diferentes substratos eléctricamente conductivos, especialmente substratos metálicos, como acero, aluminio, cobre y semejantes, pero también materiales plásticos metalizados y otras materias provistas de un revestimiento conductor.

15 Después de la deposición se endurece el revestimiento a temperatura elevada. Para el endurecimiento se utilizan temperaturas de 130 a 200°C, preferentemente de 150 a 180°C. El tiempo de endurecimiento importa de 5 a 30 minutos, usualmente de 10 a 25 minutos.

20 Los siguientes ejemplos explicarán el invento sin limitarlo.

Resinas I-IV catiónicas, diluibles con agua.

25 La composición de las resinas está resumida en la Tabla 1. Todas las indicaciones de cantidades son partes de peso. En un recipiente de reacción, equipado con agitador, embudo goteador, termómetro y refrigerador de reflujo, para la disolución del compuesto de epóxido, en un disolvente inerte a

30

1 los isocianatos como monoetilenglicolmonoetilacetato
(etilglicol acetato) eventualmente después de adición de hi
droquinona, como inhibidor, se añade, a temperatura aumenta-
da, el ácido monocarboxílico y se conduce la reacción a tem-
5 peraturas desde 100 hasta 110°C hasta un número de ácido in-
ferior a 5 mg KOH/g. En resinas de epóxido con puntos de fu-
sión más bajos puede efectuarse la reacción también sin di-
solvente. La disolución del producto de reacción se mezcla
con un producto previo básico de monoisocianato y se hace
reacción con exclusión de humedad aproximadamente durante 2
10 horas a temperaturas desde 60 hasta 70°C hasta un valor 0
de NCO%.

TABLA 1

Resina de epóxido	Disolvente	Inhibidor	Acidos monocarboxílicos		Monoisocianatos básicos
I	1000	EPH B 560 0,2 HY	224	TFS 86,5 ACS	832 B
II	1000	EPH B 492 0,2 HY	144	ACS	705 G
III	520	EPH C 465 0,3 HY	564	HE	750 A

EPH B: Resina de epóxido sólida 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.

HY : Hidroquinona (como inhibidor)

TFS : Acido graso de aceite tállico (aproximadamente con 2% de ácidos resínicos)

1 ACS : Acido acéflico.

HE : Semi-ésteres de ácido tetrahidroftálico e hidroxietilmetacrilato.

Monoisocianatos básicos.

5 A : Productos de reacción de 1 mol de toluilendiisocianato y 1 mol de dimetiletanolamina, disuelto al 70% en etilacetato.

B : Producto de reacción de 1 mol de toluilendiisocianato y 1 mol de dietiletanolamina, disuelto al 70% en etilacetato.

10 AEGGLAC: Monoetilenglicolmonoetileteracetato.

Compuestos de uretano no solubles en agua.

15 Compuesto A: 174 gr. (1 mol) de toluilendiisocianato se colocan previamente en el recipiente de reacción y se añaden a gotas a 25 hasta 40°C, 130 gr. de hidroxietilmetacrilato y 350 gr. de tetrapropilenglicolmonometacrilato simultáneamente. El producto previo seguidamente se calienta a 70°C y se hace reaccionar hasta un valor 0 de NCO.

20 Compuesto B: De manera análoga a lo hecho en el compuesto A se hacen reaccionar 174 gr. de toluilendiisocianato con 130 gr. de hidroxipropilacrilato y 266 gr. de linoleil alcohol.

Compuesto C: De manera análoga al compuesto A se hacen reaccionar 504 gr. de tris-hexametilentriisocianato con 130 gr. de hidroxipropilacrilato y 532 gr. de oleil alcohol.

25 Compuesto D: A 174 gr. (1 mol) de toluilendiisocianato se añaden a gotas, a 80°C, 280 gr. de ácido graso de aceite de linaza y después de enfriar el producto previo a 40°C se añaden a gotas seguidamente 130 gr. de hidroxietilmetacrilato. El producto previo entonces se calienta de nuevo a 70°C has

30

1 ta un valor NCO de 0.

5 Ejemplo 1-4: Según la Tabla 2, de los productos previos arriba indicados se preparan mezclas homogéneas. 100 partes de las mezclas de resinas (referidas a resinas sólidas) se molieron en un molino de 3 cilindros, en cada caso con 22 partes de un pigmento de silicato de aluminio, 2 partes de hollín y 1 parte de cromato de plomo. Las pastas de esmalte se mezclaron con la cantidad indicada en la Tabla y con el tipo indicado del medio neutralizador y se diluyeron con agua desionizada a un contenido de cuerpos sólidos de 12,5% de peso.

10 La deposición se efectuó en una cubeta de plástico a una temperatura de baño de 30°C y un tiempo de deposición de 60 segundos. Sirvió de ánodo una placa de carbono. Como sustrato, conectado catódicamente, se emplearon placas de chapa de acero, no tratado previamente, respectivamente chapas de acero ferrosfatizado. El endurecimiento de las películas depositadas se efectuó en una estufa de aire circulante a 180°C durante 30 minutos.

15

20 Condiciones de deposición y resultados de ensayos están resumidos en la Tabla 3.

TABLA 2

Ejemplo	Resina catiónica			Compuesto de uretano				Medio de neutralización	
	I	II	III	A	B	C	D	ES	MS
1	70	--	--	30	-	-	-	0,08	-
2	--	95	--	--	5	-	-	-	0,08
3	--	--	82	--	-	18	-	0,08	-
4	--	78	--	--	--	-	22	0,08	-

25

30

1
5
10
15
20
25
30

Las indicaciones de cantidades de las resinas se refieren a resinas sólidas. La cantidad del medio neutralizador es 1 mol por 100 gr. de resina sólida. (ES: ácido adéptico, MS: ácido láctico)

TABLA 3

Ejemplo	Tensión de deposición, Voltios	Espesor de Capa μm	Juicio sobre superficie	Embutición DIN 53156, mm	Chapa de acero no tratada previamente		Chapa de acero ferrofosfatizada	
					Dureza según Persoz, seg.	Resistencia a la niebla salina ASTM B 117-64 después de 200 h	Dureza según Persoz, seg.	Resistencia a la niebla salina ASTM B 117-64 después de 240 h.
1	120	20	1	7,1	250	1 - 2	250	1
2	200	20	2	4,3	275	1	280	1
3	140	22	1-2	6,6	255	2	250	1
4	180	21	1-2	5,4	250	1 - 2	255	1

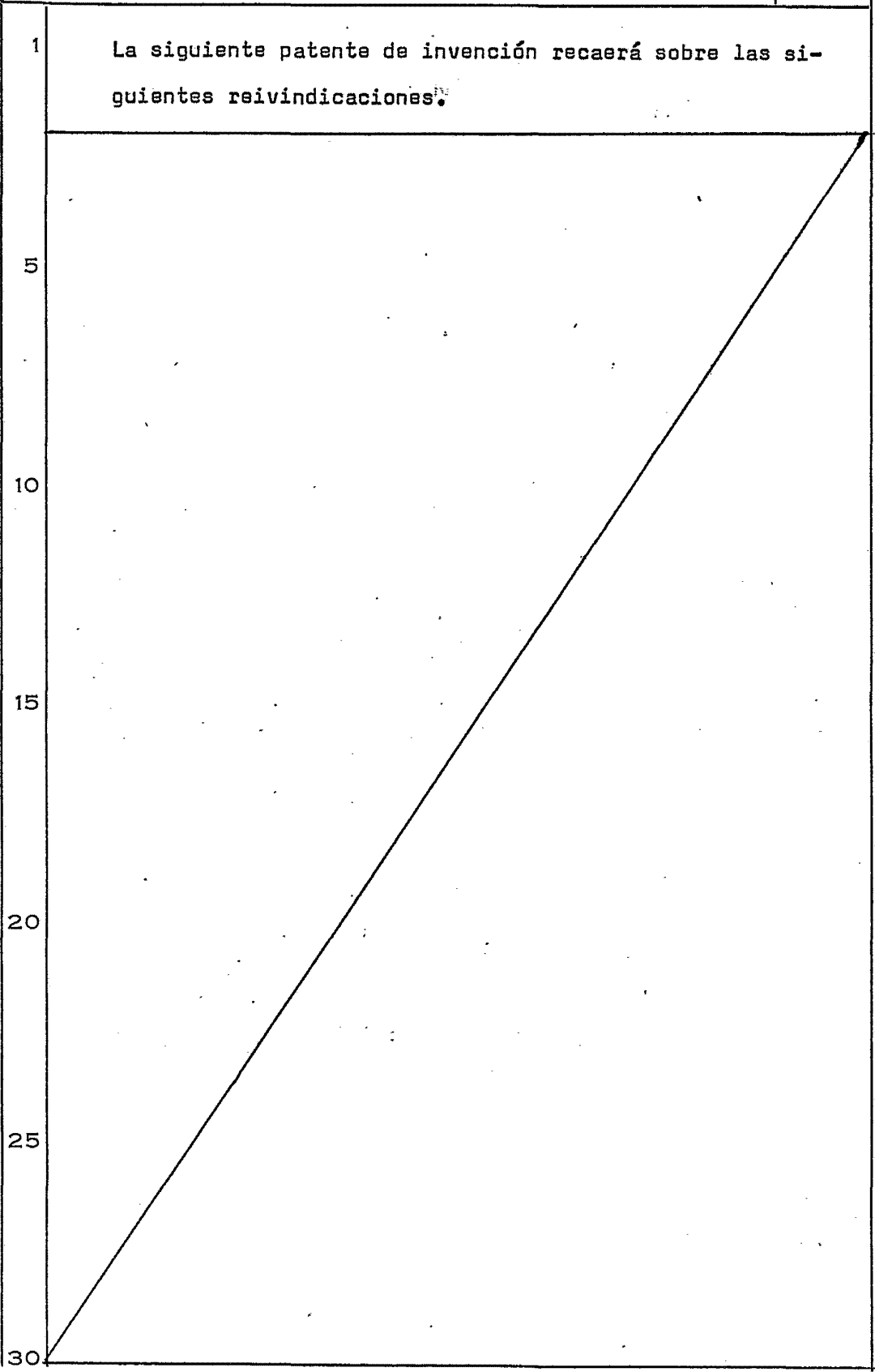
Juicio de superficie: 1 = en orden.

2 = ligeramente ondulado

Juicio sobre el ensayo del rociado con sal: 1 = ningún ataque visible

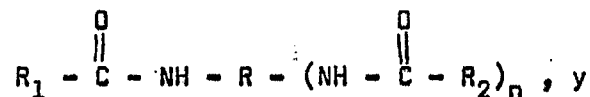
2 = Ligera migración inferior

La adherencia correspondió en todos los casos al valor GT OB hasta 1 B según la norma DIN 53 151.



REIVINDICACIONES
=====

1.- Procedimiento para la obtención de revestimientos catódicamente depositables para el procedimiento de esmalta-
do por electroinmersión, conteniendo pigmentos, materiales
de carga, eventualmente componentes adicionales de endure-
cimiento y/o aditivos, caracterizado porque a 98 - 50% de
peso, preferentemente 95 - 70% de peso de una resina de -
epóxido catiónica modificada, después de neutralización -
parcial o total con ácidos inorgánicos y/u orgánicos, di-
luible con agua, autoreticulante, se incorporan a tempe-
ratura ambiente 2 - 50% de peso, preferentemente 5- 30% de
peso, de un producto de reacción, que se había preparado
por reacción de un di- o triisocianato con por lo menos un
equivalente (por grupo NCO) de un hidroxialquilacrilato y
por lo menos un equivalente (por grupo NCO) de un monoal-
cohol saturado y/o insaturado alifático, con por lo menos
6 átomos de carbono y/o un ácido monocarboxílico saturado -
y/o insaturado a 20 - 80°C hasta un valor de NCO de 0, pre-
sentando el di- o triuretano formado, la formula general



siendo R un resto de hidrocarburo aromático, cicloalifáti-
co o alifático, R₁ puede representar un hidroxietil (met)
acrilato o un resto de hidroxipropil (met) acrílico, R₂ el -
resto de un monoalcohol saturado y/o insaturado alifático
con por lo menos 6 átomos de carbono y/o un resto de alqui-
lo o de alquileo con por lo menos 6 átomos de carbono y -
n el valor 1 ó 2, y después de mezclados homogéneamente, se

1 les provee de los materiales aditivos y pigmentos, eventual
mente previstos, respectivamente se les muele con ellos y
después de transformación de las agrupaciones básicas a la
forma de sal, se emulsiona la composición, a 15 - 40°C, en
agua.

5 2.- " Procedimiento para la obtención de revestimientos ca-
tódicamente depositables para el procedimiento de esmaltado
por electroinmersión ".

10 Según se describe y reivindica en la presente memoria des-
criptiva la cual consta de 13 hojas escritas y foliadas a
máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 21 de Noviembre de 1.977

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Alfonso Sánchez

15

20

25

30