

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

20 SET. 1978

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

PATENTE DE INVENCION

(19) ES	(11) NUMERO 466686	(10) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 6 FEB. 1978	

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO A 758/77 Reivindicaciones 1 y 2.	7-2-1977	AUSTRIA
A 8955/77 Reivindicaciones 3 y 4.	15-12-1977	AUSTRIA

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

(54) TITULO DE LA INVENCION

Procedimiento para la obtención de revestimientos catódicamente depositables para el electrosmaltado de inmersión.

(71) SOLICITANTE (S)

VIA NOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT. (sociedad austriaca).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

A-1010 WIEN (AUSTRIA) Johannesgasse 14.

(72) INVENTOR (ES)

1) Georgios PAMPOUCHIDIS.
2) Helmut HONIG. (ambos de nacionalidad austriaca).

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.

1 El presente invento se refiere a un procedimiento para
la obtención de emulsiones catódicas, autoreticulantes,
que sirven como aglutinantes para esmaltes y pinturas y
que se depositan según el procedimiento de electroesmal-
5 tado por inmersión (ETL).

Se conocen, de solicitudes de patentes no pertenecientes
al estado de la técnica, aglutinantes autoreticulantes
para la deposición catódica según el procedimiento ETL,
que contienen tanto agrupaciones insaturadas, como tam-
10 bien átomos de nitrógeno básicos. Los productos allí des-
critos dan por resultado, en general, películas con bue-
nas propiedades, especialmente respecto a sus propiedades
químicas y físicas. La debilidad de estos productos re-
side en las propiedades de extensibilidad frecuentemente
15 defectuosas en las películas depositadas, así como en una
adherencia generalmente peor sobre chapas de acero no
tratadas previamente.

Se ha hallado ahora que los inconvenientes de estos pro-
20 ductos pueden ser vencidos, si en los aglutinantes so-
lubles en agua, mencionados, se emulsionan resinas poli-
merizables insolubles en agua. Fue sorprendente que en
ello se obtuvieran emulsiones que, sin utilización de
otros emulgadores, también en forma ampliamente diluida,
25 tal como es usual, en baños ETL, presentaban una exce-
lente estabilidad. Las resinas añadidas influyen, tanto
sobre el curso de la viscosidad como del endurecimiento
en un sentido, en que se garantiza la constitución de
30 superficies de película perfecta y conducen además a una

1 considerable mejora de la adherencia sobre chapa de ace-
ro. Puede comprenderse que por estas mejoras se eleva
todavía más la resistencia a la corrosión.- Además, por
5 estas adiciones está dada una posibilidad de regulación
para el equivalente de deposición, por lo que se influye
sobre la formación de la película. Finalmente, por la
adición, según el invento, de resinas polimerizables, se
eleva también la densidad de reticulación, por lo que,
a su vez, se mejora la resistencia a la corrosión.

10 El procedimiento según el invento para la preparación de
revestimientos catódicamente depositables para el elec-
troesmalto de inmersión se caracteriza porque se mez-
cla dentro, de modo homogéneo, de 98 a 50% de peso, pre-
ferentemente de 95 a 60% de peso de una resina catióni-
15 ca, autoreticulante diluible con agua, después de neu-
tralización parcial o total con ácidos inorgánicos y/u
orgánicos, por lo menos con 0,5, preferentemente de 0,8
hasta 1,5 átomos de nitrógeno básico por 1000 unidades
20 de peso molecular y un número de dobles enlaces de por
lo menos 0,5 preferentemente 0,8 hasta 2,5, de 2 a 50%
de peso, preferentemente 5 hasta 40% de peso de una re-
sina no soluble en agua, autoreticulable, de policonden-
sación, polimerización o paliadición, que posee un núme-
25 ro de dobles enlaces de por lo menos 0,8 preferentemente
de 1, a 4, y la mezcla eventualmente después de entre-
mezclar o moler con pigmentos, cargas y aditivos usua-
les y, después de neutralización parcial o total de las
30 agrupaciones básicas del sistema, con ácidos inorgánicos

1 u orgánicos, se emulsionan en agua.

Debe entenderse como número de dobles enlaces el número de dobles enlaces polimerizables en posición terminal y lateral, por 1000 unidades de peso molecular.

5 Las resinas catiónicas autoreticulantes, diluibles con agua, adecuadas para el procedimiento según el invento, correspondiendo a las solicitudes de patentes no pertenecientes al estado de la técnica, pueden presentar la estructura allí mostrada, pero también en otros casos,

10 por la modificación, según el presente procedimiento, se mejoran las propiedades de la manera descrita. Como resinas de partida pueden emplearse productos de policondensación, como poliésteres o productos de condensación de amino-aldehído, productos de polimerización, como copolimerizados de acrílo y eventualmente otros monómeros, así como productos de adición de anhídrido de ácido maléico a dien-homo-o copolimerizados y productos de poliadición como se obtienen por modificación de compuestos de epóxido mediante apertura del anillo de oxirano.

15

20 En la Tabla 1 se resume en el grupo A, por ejemplo, una serie de tales resinas en base de su estructura. Los criterios esenciales para este componente, que se emplea según el procedimiento de acuerdo con el invento, residen en una basicidad, que está dada por la presencia de por lo menos 0,5, con preferencia de 0,8 hasta 1,5 de átomos de nitrógeno básico por 1000 unidades de peso molecular, así como un número de dobles enlaces,

25

30

1 referido a dobles enlaces de posición terminal y lateral
de por lo menos 0,5, preferentemente 0,8 hasta 2,5.
Como resinas de policondensación, polimerización o polia
5 dición, no solubles en agua, autoreticulantes, como se
utilizan en calidad de segundo componente en el proce-
dimiento según el invento, pueden utilizarse, por ejem-
plo, productos como se indican esquemáticamente en la
Tabla 1, como grupo B. Es esencial para estos productos
la presencia de un número correspondiente de dobles en-
10 laces en posición terminal o lateral, definida por un
número de dobles enlaces de por lo menos 0,8 preferente-
mente de 1 a 4.

Una forma de ejecución especial del invento se caracte-
riza porque las resinas autoreticulantes, insolubles en
15 agua, designadas como componente B, presentan adicional-
mente todavía agrupaciones de nitrógeno básico. Por esta
medida es posible, en una temperatura de estufado de 150-
170°C, obtener iguales propiedades de protección contra
20 corrosión como en otro caso sólo se obtienen a tempera-
turas de 170-190°C. Para la industria, esta diferencia
en el alcance del estufado es de esencial importancia.
Por una parte es solo difícil de alcanzar que todas las
25 partes, por ejemplo, de una carrovería de automóvil, al-
cancen plenamente el alcance de temperatura más alto y
por ello que se reticule de modo óptimo. Por otra parte,
en temperaturas de objetos de alrededor de 200°C ya pue-
den esperarse daños en la carrocería. No debe olvidarse
30 además el ahorro de energía en el caso de temperatura de

1 estufado rebajada.

En esta forma de ejecución es esencial que el componente (designado en la siguiente Tabla 1 como "grupo C"), no obstante a las agrupaciones de nitrógeno existentes, tam poco después de neutralización al 50% de estos grupos con ácido, presenten ninguna solubilidad en agua prácticamente. Esto significa que en las condiciones de neutralización, que se manifiestan en la práctica del electrosmaltado de inmersión, el componente C está presente ampliamente en forma emulsionada.

La cantidad de átomos de nitrógenos básicos en este componente puede estar situada entre 0,3 y 1,7 por 1000 unidades de peso molecular. Se supone que la rebaja, alcanzable por ello, de la temperatura de estufado, está condicionada por una catalización de la polimerización térmica por las agrupaciones de nitrógeno presentes tam bién en el componente insoluble en agua.

Explicaciones de la Tabla 1:

20 Grupo A : Productos básicos autoreticulantes.

B : Productos autoreticulantes sin carácter básico.

C : Productos autoreticulantes con carácter débilmente básico (insolubles en agua en neutralización al 50%).

25 FS : Acidos grasos saturados o insaturados, por lo menos con 12 átomos de C.

MCS : Acido monocarboxílico α, β -insaturado.

30 DAA : Dialquilamina secundaria o dialcanolamina, secundaria.

1 ACOH : Hidroxi (met)acrilato.

PTD/SSD: Diamina primaria-terciaria o secundaria-secundaria.

5

BMI : Monoisocianato básico, (preparado, por ejemplo de diisocianato y alcanolamina).

UMI : Monoisocianato insaturado (preparado, por ejemplo de diisocianato de hidroxiaacrilato).

10

Poliéster : Poliéster portador de grupos de hidroxilo o correspondiente resina alquídica con un número de hidroxilo de por lo menos 150 mg KOH/g.

15

PD-A : Producto de adición de anhídrido de ácido maléico a polimerizado de dieno, por ejemplo, polibutadieno, polipentadieno o copolimerizados de tales dienos, (equivalentes de ácido maléico alrededor de 500).

20

HEMIM : Hexametilometilmelamina.

GOP : Acrilcopolimerizados con una proporción de glicidil-(met)-acrilato, correspondiente a un equivalente de epóxido de alrededor de 500.

25

30

TABLA 1

Gru- po	Compuesto de Cantidad	Partida Tipo	FS	MODIFICADORES (en MOL)					
				MCS	DAA	ACOH	ACG	BMI	UMI
A	1 Mol	Diepóxido	0-1	2-1				1-2	
A	1 Mol	Diepóxido	0-1		2-1				1-2
A	1000 g	COP		2				1-2	
A	2 Mol 1 Mol	Diepóxido PTD/SSD	0-2	2-0					0-2
A	1000 g	Poliéster						1-2	1-2
A	1000 g	PD-A			2	2	2		
B	1 Mol	Diepóxido	0-1	2-1					
B	1000 g	Poliéster							1-4
B	1000 g	PD-A				2	2		
B	1 Mol	HMMM				3			
B	1000 g	COP		2					
C	1 Mol	Diepóxido	0-1		1-2				2-3
C	1 Mol	Triepóxido	0-1		2-3				2-4
C	1000 g	COP			1-2				2-3
C	1000 g	Poliéster						1	2-3

La combinación de los componentes se efectúa de manera ventajosa, porque los dos componentes de resina se homogeneizan eventualmente en calor de modo perfecto. Seguidamente, de modo eventual, después de la molienda de la mezcla de resina con pigmentos y materiales de relleno, se revuelve dentro el medio de neutralización y el producto previo, con agitación, se diluye con agua a la concentración de elaboración.

En una forma de ejecución preferida, para los dos com-

1 ponentes se emplean materiales de partida iguales o quí-
micamente semejantes. Por esta medida pueden evitarse di-
5 dificultades eventualmente presentes en la formación de pe-
lícula por razones de defectuosa tolerabilidad de los
componentes. En muchos casos, como por ejemplo en la uti-
lización de productos de reacción de condensados de al-
dehído-amino con hidroxiacrilatos, como componentes emul-
sionados, sin embargo, un componente emulgador de otro
10 tipo traerá consigo óptimas propiedades de película.
Las agrupaciones básicas del componente catiónico se neu-
tralizan parcial o totalmente por ácidos orgánicos y/o
inorgánicos, por ejemplo, ácido fórmico, ácido acético,
15 ácido láctico, ácido fosfórico y semejantes. El grado de
neutralización depende, en el caso individual, de las
propiedades del aglutinante utilizado. En general se aña-
de tanto ácido que el revestimiento presente un valor
pH desde 4 hasta 9, preferentemente de 5 a 8 y que pueda
20 diluirse o dispersarse perfectamente con agua. La con-
centración de aglutinante en agua depende de los pará-
metros del procedimiento en la elaboración en el proce-
dimiento de electro-inmersión y reside en el alcance des-
de 2 hasta 30%, preferentemente desde 5 hasta 15% de pe-
so.
25 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 con un
cátodo eléctricamente conductivo revistiéndose la super-
ficie del cátodo con el medio revestidor. Pueden recu-
30

1
5
10
15
20
25
30

brirse diferentes substratos eléctricamente conductivos, como acero, aluminio, cobre y semejantes pero también materiales plásticos metalizados u otras materias provistas de un revestimiento conductivo. Después de la deposición el revestimiento se endurece a temperatura aumentada. Para el endurecimiento se emplean temperaturas de 130 hasta 200°C, preferentemente desde 150 hasta 180°C. El tiempo de endurecimiento importó de 5 a 30 minutos, usualmente desde 10 hasta 25 minutos.

Los siguientes ejemplos explicarán el invento sin limitarlo.

Explicaciones de las abreviaturas utilizadas en los siguientes ejemplos:

- 15 DBz : Número de dobles enlaces (número de los dobles enlaces en posición terminal y lateral por 1000 unidades de peso molecular).
- 20 BNz : Número de las agrupaciones básicas por 1000 unidades de peso molecular.
- 25 BMI (70%) : Solución al 70% en AEG LAC de un monoisocianato básico, preparado de un mol de TDI y un mol de dimetiletanolamina.
- 30 UMI-1(70%) : Solución al 70% en AEG LAC de un monoisocianato insaturado, preparado a partir de un mol de TDI y un mol de hidroxietilmetacrilato.
- 30 UMI-2(70%) : Solución al 70% en AEG LAC de un monoisocianato insaturado, preparado de un mol de TDI y un mol de hidroxietilacrilato.

1 AEGGLAC : Etilglicolacetato.
MIBK : Metilisobutilcetona
TDI : Toluilendiisocianato

A) Preparación de los productos básicos autoreticulantes.

5 A1) En un recipiente de reacción equipado con agitador, termómetro, embudo goteador y refrigerador de reflujo, se disolvieron 1000 gramos de una resina de epóxido en base de bisfenol A (equivalente epoxi de alrededor de 500) en 492 g. de AEGGLAC a temperatura de 60 hasta 70°C, se añadieron 0,2 gr. de hidroquinona y 144 gr. de ácido acrílico y la temperatura se incrementó desde 100 hasta 110°C. La reacción se condujo hasta esta temperatura hasta un número de ácido por debajo de 5 mg KOH/g (DBz = 1,75). Seguidamente, el producto de reacción a temperaturas de 60 a 70°C se mezcló con 652 g. de BMI (70%) y se hizo reaccionar hasta un valor de NCO de prácticamente 0 (DBz = 1,25, BNz = 1.1).

20 A2) 520 g. de una resina de epóxido en base de bisfenol A (equivalente epoxi. alrededor de 260) se disolvieron en 465 g. de AEGGLAC y se hicieron reaccionar como el (A1) con 564 gr. de un semi-éster de anhídrido de ácido tetrahidroftálico y con hidroxietilmetacrilato (DBz = 1,85). El producto de reacción se hizo reaccionar ulteriormente con 750 g. de BMI (70%) como en (A1) (DBz = 1,24 BNz = 1,24).

30 A3) 1000 gr. de una resina de epóxido (equivalente epoxi alrededor de 500) como en el caso de (A1) se hizo reaccionar con 86,5 de ácido acrílico y 224 gr. de ácido

1 graso de ricineno y seguidamente se hizo reaccionar con
652 gr. de BMI (70%) (DBz = 0,78. BNz = 0.9).

5 A4) A una solución de 1000 gr. de una resina de epóxido
en base de bisfenol A (equivalente epóxi alrededor de
500) en 520 gr. de AEGIAC a temperaturas de 100 hasta
110°C durante 1 hora se añadieron a gotas 210 gr. de die-
tanolamina. Seguidamente se calentó a 150°C y se hizo
reaccionar durante otra hora. En ulterior sucesión, el
10 producto de reacción, a temperaturas desde 60 hasta 70°C,
se hizo reaccionar con 652 gr. de UMI-1(70%) hasta un
valor de NCO de prácticamente 0 (DBz = 0,90. BNz = 1.20).

15 A5) A partir de 180 gr. de ácido acrílico, 120 gr. de
etil acrilato, 250 gr. de metilmetacrilato, 250 gr. de
n-butilacrilato. 250 gr. de estírol, se preparó en 695
gr. de AEGIAC y en presencia en cada caso de 20 gr. de
nitrilo ácido azodisobutírico y dodecilmercaptano ter-
ciario, de manera conocida, un copolimerizado que, a
temperaturas desde 100 hasta 105°C, después de adición
20 de hidroquinona, se hizo reaccionar con 355 gr. de gli-
cidil metacrilato hasta un número de ácido por debajo
de 5 mg. KOH/g (DBz = 1,85). El producto de reacción se
hizo reaccionar seguidamente a temperaturas desde 60
hasta 70°C con 564 gr. de BMI (70%) hasta un valor de
25 NCO de prácticamente cero (DBz = 1,40. BNz = 0,84).

30 A6) 740 gr. de un diepóxido en base de bisfenol A (equi-
valente epoxi alrededor de 185) se hicieron reaccionar
con 102 gr. de 3-dimetilaminopropilamina y 560 gr. de
ácido graso de ricineno a temperaturas desde 100 a 170°C

1 y se diluyeron con 600 gr. de AEGIAC. El producto de reacción seguidamente se hizo reaccionar a temperaturas de 60 a 70°C con 866 g. de UMI-1(60%) hasta un valor de NCO de prácticamente cero (BDz = 0.99. BNz = 0.99).

5 A7 485 gr. de dimetiltereftalato y 555 gr. de neopentilglicol se hicieron reaccionar a temperaturas de 160 a 200°C hasta que se haya separado por destilación la cantidad teórica de metanol. Después de adición de 645 gr. de ácido adípico se esterificó a temperaturas de 160 hasta 10 190°C hasta un número de ácido de 131 mg KOH/g y se hizo reaccionar el poliéster seguidamente con 401 gr. de tris-hidroximetil-aminometano hasta un número de ácidos de menos de 1 mg KOH/g. El producto de reacción se diluyó con AEGIAC a 70% y tuvo un número de hidroxilo de 15 224 mg. KOH/g. 1.430 gr. de la solución al 70% seguidamente se hicieron reaccionar a temperaturas de 60 hasta 70°C con 564 g. de BMI (60%) y 652 gr. de UMI-1(70%) hasta un valor de NCO de prácticamente cero (DBz = 0,81, BNz = 0,81).

20 A8 1.000 gr. de un aducto de polibutadieno-anhídrido de ácido maléico (equivalente MSA alrededor de 500) se disolvieron en 705 gr. de MIBK y en presencia de 0,2 gr. de hidroquinona se hicieron reaccionar a temperaturas de 90 a 25 105°C con 260 gr. Hidroxietilmetacrilato y seguidamente con 284 gr. de glicidilmetacrilato hasta un número de ácido inferior a 10 mg. KOH/g (DBz= 2,6). Seguidamente se añadió al producto de reacción 109, 5 gr. de dietilamina y se hizo reaccionar a temperaturas de 50 a 80°C totalmente (DBz = 1,51, BNz = 0,91). El polibutadieno utili-

30

1 zado es un polibutadieno líquido con configuración cis en 60 hasta 70%.

B) Preparación de productos autoreticulantes sin caracter básico.

5 B1) Análogamente a lo efectuado en (A1) se disolvieron 1000 gr. de una resina de epóxido en base de bisfenol A) equivalente epóxido alrededor de 500) 492 gr. de AEGGLAC y después de adición de 0,2 gr. de hidroquinona se hizo reaccionar con 144 gr. de ácido acrílico a temperaturas desde 100 hasta 110°C hasta un número de ácido inferior a 5 mg. KOH/g. (DBz = 1,65).

10 B2) 520 gr. de una resina de epóxido en base de bisfenol A (equivalente epoxi alrededor de 260) se disolvieron en 465 gr. de AEGGLAC y se hicieron reaccionar como (B1) con 15 564 gr. de un semiéster de anhídrido de ácido tetrahidróftálico y de hidroxietilmetacrilato (DBz = 1,85).

B3) 360 gr. de una resina de epóxido en base de bisfenol A (equivalente epoxi de 175 hasta 182) se hicieron reaccionar en presencia de 0,2 gr. de hidroquinona a 20 temperaturas de 100 hasta 110°C con 144 gr. de ácido acrílico hasta un número de ácido de menos de 3 mg KOH/g. y seguidamente se diluyeron con AEGGLAC a 80% (DBz = 3,97).

25 B4) 1000 gr. de un copolímero de estírol-anhídrido de ácido maléico (equivalente MSA alrededor de 330 hasta 335) se disolvieron en 775 g. de MIBK, y en presencia de 0,2 g. de hidroquinona se hicieron reaccionar a 30 temperaturas de 90 hasta 120°C con 390 gr. de hidroxietil-

- 1 metacrilato y seguidamente con 425 gr. de glicidilmeta-
crilato hasta un número de ácido inferior a 10 mg KOH/g.
(DBz = 3,3).
- 5 B5) A partir de 180 gr. de ácido acrílico, 120 gr. de
etilacrilato 250 gr. de metilacrilato, 250 gr. de n-bu-
tilacrilato y 250 gr. de estiro1 en 695 gr. de AEGLAC,
en presencia, en cada caso, de 20 gr. de nitrilo de áci-
do azodisobutírico y dodecilmercaptano terciario, de ma-
nera conocida, se preparó el copolimerizado, que, a tem-
10 peraturas de 105 a 110°C, después de adición de 0,2 gr.
de hidroquinona, se hizo reaccionar con 355 gr. de gli-
cidilmetacrilato hasta un número de ácido inferior a 5
mg. KOH/g. (DBz = 1,85).
- 15 B6) 390 gr. de hexametoximetilmelamina y 390 gr. de hi-
droxiethylmetacrilato se hicieron reaccionar a temperatu-
ras de 80 hasta 100°C en presencia de 0,8 gr. de hidro-
quinona y 0,6 gr. de ácido p-toluolsulfónico, hasta que
se haya separado con destilación la cantidad de metanol
20 teórica, calculable por la reacción de reesterificación.
El producto se diluyó con MIKB a un contenido de cuerpos
sólidos de 80% (DBz = 3,85).
- 25 B7) 1430 gr. de la solución al 70% del poliéster conte-
niendo hidroxilo de (A7) se hicieron reaccionar con 1300
gr. de UMI-1(70%) a temperaturas de 60 a 70°C hasta un
valor de NCO de prácticamente cero (DBz = 1,57).
- 30 B8) 1000 gr. de un aducto de polibutadieno-anhídrido de
ácido meléico como (A8) (equivalente a MSA alrededor de
500) se disolvieron en 705 gr. de MIKB y se hicieron

1 reaccionar en presencia de 0,2 gr. de hidroquinona a tem-
peraturas de 90 hasta 105°C, con 260 gr. de hidroxietil-
metaacrilato y seguidamente con 284 gr. de glicidilmetacri-
lato hasta un número de ácido inferior a 10 mg. KOH/g.
5 (DBz=2,6).

Preparación de productos autoreticulantes con ca-
racter débilmente básico (componente C).

10 C1) En un recipiente de reacción, equipado con agitador,
termómetro, embudo goteador y refrigerador de reflujo, se
disolvieron 400 gr. de una resina de epóxido en base de
bisfenol A (equivalente epoxi alrededor de 200) en 172
15 gr. de AEGLAC a temperatura de 60-70°C y se añadieron por
goteo a temperaturas de 90-110°C, durante 1 hora, 210 gr.
de dietanolamina. Seguidamente se calentó a 150°C y se
hizo reaccionar durante otra hora. En ulterior sucesión,
el producto de reacción se hizo reaccionar a temperatu-
ra de 60-70°C con 830 g de UMI-2 (70%) hasta un valor de
NCO de prácticamente cero (DBz =1,68, BNz = 1,68).

20 C2) Como bajo el párrafo (C1) se hicieron reaccionar 500
gr. de una resina de epóxido en base de bisfenol A (equi-
valente epoxi alrededor de 250) disueltos en 215 gr. de
AEGLAC con 210 gr. de dietanolamina y seguidamente se
hicieron reaccionar con 995 gramos de UMI-2 (70%) DBz=
25 1,61, BNz =1,42).

30 C3) 1000 gr. de una resina de epóxido en base de bisfe-
nol A (equivalente de epóxi alrededor de 500) disueltos
en 520 g. de AEGLAC se hicieron reaccionar como en (C1)
con 210 gr. de dietanolamina y seguidamente con 1245 gr.

- 1 de UMI-2 (70%) (DBz = 0,3, BNz = 0,965).
- 5 C4) 300 gr. de un novolak de epóxido (equivalente epoxi alrededor de 200, funcionalidad epoxi = 3) disueltos en 400 gr. de AEGLIAC, se hicieron reaccionar como (C1) primeramente con 210 gr. de dietanolamina y después de ello con 280 gr. de ácido graso de ricineno. En ulterior sucesión, el producto de reacción se hizo reaccionar con 434 gr. de UMI-1 (70%) y 830 gr. de UMI-2 (70%) (DBz = 1,53, (BNz = 1,02).
- 10 C5) A partir de 215 gr. de etilacrilato, 200 gr. de estírol, 300 gr. de n-butilacrilato, 285 gr. de glicidilmetacrilato, en 670 gr. AEGLIAC y en presencia, en cada caso, de 20 gr. de nitrilo de ácido azodisobutírico y dodecilmercaptano terciario, de manera conocida, se preparó un copólimerizado, que se hizo reaccionar a temperatura de 120-150°C con 210 gr. de dietanolamina. El producto de reacción seguidamente se hizo reaccionar a temperaturas de 60-70°C con 1240 gr. de UMI-2 (70%) hasta un valor de NCO de prácticamente cero (DBz= 1,43, BNz = 0,94).
- 15
- 20 C6) 485 g. de dimetiltereftalato y 555 gr. de neopentilglicol se hicieron reaccionar a temperaturas de 160 hasta 200°C hasta que se hubiera separado por destilación la cantidad teórica de metanol. Después de adición de 645 gr. de ácido adípico se esterificó a temperaturas de 160 a 190°C hasta un número de ácido de 131 mg. de KOH/g. y el poliéster se hizo reaccionar seguidamente con 401
- 25
- 30 gr. de tris-hidroximetil-aminometano hasta un número de

1 ácido de menos de 1 mg KOH/g. El producto de reacción se
diluyó con AEGIAC a 70% y tuvo un número de hidroxilo de
224 mg KOH/g. 1.430 gr. de la solución al 70% seguidamen-
te se hicieron reaccionar a temperaturas de 60 hasta 70°C
5 con 376 gr. de BMU (70%) y 1240 gr. de UMI-2 (70%) hasta
un valor de NCO de prácticamente cero (DBz= 1,41, BNz =
0,47).

Ejemplos 1-37: 100 partes referidas a resina sólida de
la respectiva resina (A) autoreticulante catiónica, even-
10 tualmente con calentamiento a 70°C, se mezclaron con las
siguientes cantidades, referidas a resinas sólidas, de
las resinas (B) ó (C) autoreticulantes, no solubles en
agua, cuidadosamente. Las proporciones de cantidades es-
tán referidas en la Tabla 2.

Ensayo de los aglutinantes según los ejemplos 1-37.
15 De los aglutinantes, arriba mencionados, en cada caso, se
mezclaron pruebas de 100 gr. de resina sólida con el co-
rrespondiente ácido y mediante agitación, se complemen-
20 taron a 1000 gr. con agua desionizada. Las soluciones al
10% se depositaron cataforéticamente sobre chapa de ace-
ro. El tiempo de deposición importó en todos casos 60 se-
gundos. Los substratos revestidos, seguidamente se lava-
ron con agua desionizada y se endurecieron a temperatura
25 aumentada. Las películas resultantes mostraron un espesor
de capa desde 13 hast 17 um.

Explicaciones a la Tabla 3.
1) Cantidad de ácido en g. por 100 g. de resina sólida
30 2) E : Acido acético, M : Acido láctico, P : Acido fosfórico

- 1 fórico, A : Acido fórmico.
- 3) Medido en solución acuosa al 10%
- 4) Dureza de péndulo según König DIN 53 157, (segundos)
- 5) Embutición según Erichsen DIN 53 156 (mm).
- 5 6) Indicación de las horas hasta que sea visible formación de óxido o de burbujas durante almacenaje en agua a 40°C.
- 10 7) Resistencia a la niebla salina ASTM B 117-74 : 2 mm. de ataque en el corte cruzado después del número de horas indicado. Para este ensayo se utilizaron chapas de acero limpiadas, no tratadas previamente, revistiéndose con una laca pigmentada, referida a 100 partes de peso de cuerpos sólidos de resina, 20 partes de peso de pigmento de silicato de aluminio y 2 partes de peso de hollín.
- 15

TABLA 2

Ejemplo N°	Resina A por cada 100 partes de resina sólida	Resina B Partes de resina sólida
20 1	A 1	20 B 1
2	A 1	10 B 3
3	A 1	30 B 5
4	A 1	25 B 6
25 5	A 1	40 B 7
6	A 2	25 B 2
7	A 2	15 B 3
8	A 2	25 B 7
30 9	A 3	30 B 3

1	Ejemplo Nº	Resina A por cada 100 partes de re- sina sólida	Resina B Partes de resina sólida
	10	A 3	30 B 4
	11	A 3	30 B 6
5	12	A 4	30 B 1
	13	A 4	25 B 6
	14	A 4	30 B 8
	15	A 5	10 B 3
	16	A 5	15 B 5
10	17	A 5	10 B 6
	18	A 6	20 B 3
	19	A 6	20 B 4
	20	A 6	20 B 6
15	21	A 7	30 B 3
	22	A 7	30 B 6
	23	A 7	20 B 7
	24	A 8	10 B 3
	25	A 8	20 B 4
20	26	A 8	20 B 8
	27	A 1	25 C 1
	28	A 1	20 C 5
	29	A 2	30 C 1
25	30	A 2	20 C 6
	31	A 2	20 C 4
	32	A 3	25 C 2
	33	A 3	15 C 4
30	34	A 3	20 C 3

1	Ejemplo Nº	Resina A por cada 100 partes de resina sólida	Resina B Partes de resina sólida
	35	A 4	25 C 2
	36	A 4	15 C 3
5	37	A 4	20 C 1

TABLA 3

10	<u>Neutralización</u>			<u>Revestimiento</u>		<u>Ensayo</u>			
	Canti- dad 1)	Ti- po 2)	pH ³⁾	Volt.	Endure- cimien- to min/ °C	Durez 4)	Embu- ti- ción 5)	6	Resisten- cia 7
	1	4,2	E 6,2	190	20/180	200	6,8	480	400
		2	4,0	E 6,3	220	15/170	190	6,6	400 340
		3	5,5	M 6,0	290	20/180	160	7,5	360 320
		4	1,8	P 5,3	230	20/180	210	6,0	360 300
		5	5,6	M 5,9	170	20/180	160	8,0	320 240
		6	4,4	E 6,0	180	20/180	180	7,8	380 320
20		7	4,0	E 6,2	200	15/180	190	7,5	400 360
		8	5,5	M 6,0	190	20/180	170	8,4	360 280
		9	4,5	E 5,9	180	15/180	180	7,8	460 360
		10	4,5	E 5,8	180	20/180	200	7,5	380 320
25		11	1,8	P 5,4	210	25/180	210	7,0	420 320
		12	5,8	M 5,6	190	20/180	190	6,8	400 320
		13	2,0	P 5,3	200	25/180	200	6,6	460 360
		14	5,8	M 5,6	180	20/180	180	7,3	360 240
30		15	4,5	E 6,0	230	20/180	170	8,0	380 240

1	<u>Neutralización</u>			<u>Revestimiento</u>		<u>Ensayo</u>				
	Canti- dad l) 1)	Ti- po 2)	pH ³⁾	Volt.	Endure- cimien- to min/ °C	Durez 4)	Embu- ti- ción 5)	6	Resisten- cia 7	
5	16	4,6	E	5,9	260	20/180	160	8,5	420	240
	17	2,0	P	5,3	290	25/180	190	7,8	360	240
	18	6,0	M	5,5	230	20/180	170	7,5	380	260
10	19	6,0	M	5,5	200	20/180	190	7,0	380	240
	20	2,0	P	5,3	270	25/180	180	6,9	400	280
	21	5,5	M	6,0	200	15/180	170	8,5	360	240
	22	2,8	P	5,5	210	25/180	180	7,0	360	260
	23	5,6	M	6,1	190	20/180	160	8,8	260	200
	24	4,3	E	6,2	190	20/180	170	7,8	360	240
15	25	4,5	E	5,9	170	25/180	180	7,0	300	220
	26	4,5	E	5,9	170	25/180	160	8,0	280	200
	27	4,2	E	6,2	190	20/170	200	6,8	480	400
	28	4,0	E	6,3	220	20/150	190	6,6	400	360
20	29	5,5	M	6,0	290	30/150	180	7,5	360	320
	30	3,8	A	6,0	230	20/170	190	7,0	360	300
	31	3,6	A	6,1	210	20/160	180	7,6	420	360
	32	4,4	E	6,0	180	20/170	180	7,8	380	320
	33	4,0	E	6,2	200	20/160	190	7,5	400	360
25	34	5,5	M	6,0	190	30/150	170	8,4	360	280
	35	4,5	E	5,8	180	20/170	180	6,8	460	360
	36	4,5	E	5,8	180	20/170	200	7,5	480	360
30	37	3,8	A	6,0	210	20/170	210	7,0	420	320

1

La presente patente de invención recaerá sobre las siguientes reivindicaciones.

5

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

10

o-o-o-o-o-o

o

15

20

25

30

1 REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para la obtención de revestimientos catódicamente depositables para el electroesmalto de inmersión, caracterizado porque se agita, mezclando homogéneamente, 98-50% de peso, preferentemente 95-60% de peso de una resina catiónica, autoreticulante, diluible con agua, después de neutralización parcial o total con ácidos inorgánicos y/u orgánicos, por lo menos con 0,5, preferentemente 0,8 hasta 1,5 átomos de nitrógeno básicos

10 por 100 unidades de peso molecular y un número de dobles enlaces de por lo menos 0,5, preferentemente de 0,8 hasta 2,5; con 2-50% de peso, preferentemente de 5 a 40% de peso de una resina autoreticulante, no soluble en agua, de policondensación, polimerización o poliadición, que posee un número de doble enlaces de por lo menos 0,8, preferentemente 1, hasta 4, de modo homogéneo, y la mezcla, eventualmente después de entremezclado o molienda con

15 pigmento, cargas y aditivos usuales y después de neutralización parcial o total de las agrupaciones básicas del sistema con ácidos inorgánicos y orgánicos, se emulsiona en agua.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para ambos componentes se agitan materiales de partida iguales o químicamente análogos.

25 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la resina no soluble en agua, autoreticulante de policondensación, polimerización o poliadición presenta de 0,5 a 1,7 átomos de nitrógeno básicos

30

1

por 1000 unidades de peso molecular.

5

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque este componente, después de neutralización de 50% de las agrupaciones de nitrógeno básico, no es soluble en agua.

5.- Procedimiento para la obtención de revestimientos catódicamente depositables para el electroesmaltado de inmersión. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y consta de 24 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

10

Madrid, a 6 de febrero de 1978.

CARLOS ROEB
P. P.

Fdo.: Pedro Malamoren

15

20

25

30