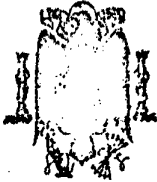


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES	11 21	NUMERO 483.673	10 A3
		FECHA DE PRESENTACION 27 Agosto 1979	

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

483.673

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25D 9/02
53 TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO ELECTROLITICO DE UNA SUPERFICIE CONDUCTORA DE LA ELECTRICIDAD"	
59 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Patente de Francia, Nº 2158033, pres. 27-10-1972	
71 SOLICITANTE (S) IVANOW S.A. (CO 79/2357/SC/CK) (P 148)	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Apartado de Correos 7072, Barcelona	
72 INVENTOR (ES)	
73 TITULAR (ES)	
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-72.511)	

1 La electrodeposición, considerada como un proce-
dimiento de aplicación de un revestimiento, implica el de-
pósito de una materia formadora de película o filmógena ba-
jo el efecto de un potencial eléctrico y este procedimiento
5 ha alcanzado cada vez más amplitud en la industria. Para-
lelamente a la utilización más frecuente de procedimientos
de este tipo, los investigadores han elaborado diversas -
composiciones que aseguran revestimientos más o menos sa-
tisfactorios después de dicha aplicación. Sin embargo, la
10 mayor parte de las técnicas usuales de revestimiento no pro-
ducen revestimientos utilizables en la industria y la elec-
trodeposición de numerosas materias de revestimiento, in-
cluso cuando es eficaz en todas las demás consideraciones,
presenta frecuentemente numerosos inconvenientes tales co-
15 mo un revestimiento no uniforme y una capacidad de "proyec-
ción" mediocre (se trata de la aptitud a revestir zonas del
electrodo que están alejadas del otro electrodo o fuera del
alcance de este último). Además, los revestimientos obteni-
dos presentan frecuentemente deficiencias de ciertas pro-
20 piedades que son sin embargo esenciales para ciertas apli-
caciones a las que conviene por otro lado la electrodepo-
sición. En particular, es difícil conseguir ciertas propie-
dades tales como la resistencia a la corrosión y la resis-
tencia a los álcalis cuando se utilizan resinas de empleo
25 corriente en electrodeposición; por otra parte, numerosos
revestimientos electrodepositados están sometidos a altera-
ciones de color o a manchado en razón de cambios químicos
asociados a los fenómenos electrolíticos sobre los electro-
dos y a las materias resinosas que se emplean ordinariamen-
te. Así ocurre particularmente con los vehículos resinosos
30

1 usuales que se utilizan en los procedimientos de electro-
deposición y que contienen resinas de ácidos policarboxí-
licos neutralizadas con una base. Estas resinas se deposi-
tan sobre el ánodo y, en razón de su caracter ácido, son
5 sensibles al ataque corrosivo por los productos corrientes,
por ejemplo sal, álcalis, etc. Además el depósito anódico
tiende a colocar un revestimiento no endurecido en la pro-
ximidad inmediata de iones metálicos desprendidos del áno-
do, lo que provoca el manchado de numerosos sistemas de -
10 revestimiento.

Ahora se ha establecido que se puede aplicar so-
bre un cátodo un revestimiento electrodepositable utilizan-
do composiciones acuosas de revestimiento que comprenden
el producto de reacción de una resina que contiene un gru-
15 po epoxídico, una amina primaria o secundaria y un poliiso-
cianato orgánico parcialmente bloqueado y que contendrá un
catalizador para la formación de un uretano, a continuación
de lo cual se obtienen revestimientos que poseen propieda-
des altamente ventajosas, principalmente una buena resis-
20 cia a los álcalis y a la corrosión.

Igualmente se ha establecido que se pueden incor-
porar grupos aminas primarias prácticamente en cualquier -
resina electrodepositable que provenga de una resina que -
contenga un grupo epoxídico y solubilizada por un grupo -
25 amina. Con este fin, se puede hacer reaccionar una porción
de grupos epoxídicos con prácticamente una poliamina cual-
quiera que contenga un grupo amina secundaria y que contenga
grupos aminas primarias, estando bloqueados dichos gru-
pos de aminas primarias por grupos cetimino. Cuando los -
30 grupos cetimino se ponen en contacto con el agua, se descom

1 ponen y aseguran una funcionalidad de aminas primarias.

5 La presencia de los grupos de aminas primarias -
en una resina electrodepositable neutralizada por un ácido
y solubilizada por grupos de aminas proporcionan numerosas
10 ventajas, entre ellas un pH más elevado, una mejor disper-
sabilidad en particular con pequeños valores de neutraliza-
ción teórica, un poder de proyección más elevado y, en el
caso en el que se produce el endurecimiento del sistema -
resinoso por mediación de los grupos aminas, un endureci-
miento más rápido y más completo.

15 Ya se ha dicho que prácticamente cualquier resina
neutralizada por un ácido y solubilizada por grupos aminas
puede modificarse por esta técnica en un estado en el que
la resina epoxídica de base conserva su funcionalidad epo-
xídica.

20 La materia epoxídica que sirve para formar las -
resinas electrodepositables, según el invento, puede ser -
un compuesto monómero o polímero cualquiera o una mezcla
de dichos compuestos que contienen por término medio uno -
o varios grupos epoxídicos por molécula. Se pueden utilizar
monoepóxidos, pero se prefiere que el compuesto epoxídico
sea resinoso, e incluso mejor, un poliepóxido que contiene
dos o varios grupos epoxídicos por molécula. Los grupos -
epoxídicos pueden elegirse entre prácticamente cualquiera
25 de los epóxidos conocidos. Una categoría particularmente -
eficaz de poliepóxidos está constituida por los éteres po-
liglicídlicos de polifenoles tales como bisfenol-A. Se pue-
den preparar estos productos, por ejemplo, por eterifica-
ción de un polifenol con epiclorhidrina en presencia de un
13089 30 álcali. El compuesto fenólico puede ser por ejemplo, uno

1 de los siguientes: bis(4-hidroxifenil)2,2-propano, 4,4'-
-dihidroxibenzofenona, bis(4-hidroxifenil)1,1-etano, bis
(4-hidroxifenil)1,1-isobutano, bis(4-hidroxi-t-butil-fenil)
2,2-propano, bis(2-hidroxi-naftil)metano, 1,5-dihidroxi-naftileno y similares. En numerosos casos, se recomienda uti-
5 lizar poliepóxidos de este género que tienen un peso mole-
cular más elevado y que contiene grupos aromáticos. Para
obtenerlos, se puede hacer reaccionar el éter diglicídili-
co antes indicado con un polifenol tal como bisfenol-A, -
10 después de lo cual se puede hacer reaccionar el producto
obtenido con epiclorhidrina para formar un éter poliglicí-
dílico. Preferiblemente, el éter poliglicídílico de un po-
lifenol que contiene grupos hidroxilo libres además de los
grupos epóxido.

15 Cuando se pueden utilizar los éteres poliglicí-
dlicos de los polifenoles tal cual, es frecuentemente de-
seable hacer reaccionar una parte de los lugares reactivos
(hidroxilos o a veces epoxi) con una materia de modifica-
ción con el fin de cambiar las características filmógenas
20 de la resina. La esterificación de las resinas epoxídicas
con los ácidos carboxílicos, sobre todo con los ácidos -
grasos, es muy conocida en esta industria y es inútil des-
cribirla con detalle. Se prefieren los ácidos grasos satu-
rados y sobretodo el ácido pelargónico. Incluso, se puede
25 modificar la resina epoxídica por materias orgánicas que -
contienen grupos isocianato u otras materias orgánicas -
reactivas.

Otra categoría muy eficaz de poliepóxidos está
constituida por productos que se preparan paralelamente a
partir de las resinas de tipo novolaca o de resinas poli-

1 fenólicas análogas.

Igualmente convienen éteres poliglicídílicos de polialcoholes, por ejemplo de polialcoholes tales como -
5 etilen-glicol, dietilen-glicol, trietilen-glicol, 1,2-propilen-glicol, 1,4-propilen-glicol, 1,5-pentanodiol, 1,2,6-hexanotriol, glicerina, bis(4-hidroxiciclohexil)2,2-propano y similares. Igualmente se pueden utilizar ésteres poliglicídílicos de ácidos policarboxílicos que se preparan haciendo reaccionar epiclorhidrina o un compuesto epoxidado análogo con un ácido policarboxílico alifático o aromático, tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftilen-dicarboxílico, ácido linoleico dimerizado y similares. Como ejemplos, se citará el adipato y ftalato de glicidilo. Igualmente se pueden utilizar poliepóxidos formados por epoxidación de un compuesto alicíclico de insaturación etilénica. En esta categoría, se engloban los diepóxidos que comprenden uno o varios monoepóxidos. Estos poliepóxidos no son fenólicos y se preparan epoxidando olefinas alicíclicas, por ejemplo con oxígeno en presencia de catalizadores seleccionados, con ácidos hiperbenzoicos, con monoacetato de acetaldéhidido o ácido peracético. Entre los poliepóxidos de esta naturaleza, son muy conocidos por los especialistas los éteres y los ésteres alicíclicos epoxidados.

25 Otros compuestos y resinas que contienen grupos epoxídicos son los diepóxidos nitrogenados (patente de EE.UU. Nº 3.365.471), resinas epoxídicas que provienen de 1,1-metilen-bis(idantoin-5-sustituida); diepóxidos que contienen bis-imidas; óxidos amometil-difenílicos epoxidados (patente de EE.UU. Nº 3.450.711); compuestos N,N'-diglici-

1 dílicos heterocíclicos (patente de EE.UU. Nº 3.312.664);
amino-epoxi-fosfonatos (patente de EE.UU. Nº 3.503.979);
isocianuratos de 1,3,5-triglicidilo (patente británica Nº
1.171.916) así como otros compuestos epoxidados conocidos
5 por los especialistas.

El isocianato parcialmente bloqueado o semi-blo-
queado que se puede utilizar para preparar composiciones -
según el invento puede ser un poliisocianato cualquiera -
en el que una parte de los grupos isocianato han reaccio-
10 nado con un compuesto tal como la parte resultante del -
isocianato bloqueado, tanto estable frente a grupos hidro-
xilo o amino a la temperatura ambiente como reactivo con
los grupos hidroxilo o amino a temperaturas elevadas ha-
bitualmente de 93 a 316°C. El poliisocianato semi-bloquea-
15 do debe contener por término medio un grupo isocianato reac-
tivo libre.

Para preparar el poliisocianato orgánico parcial-
mente bloqueado, se puede utilizar cualquier poliisociana-
to orgánico conveniente. Principalmente se citarán los com-
20 puestos alifáticos tales como los diisocianatos de trimeti-
leno, de tetrametileno, de pentametileno, de hexametileno,
de 1,2-propileno, de 1,2-butileno, de 2,3-butileno, de 1,3-
-butileno, de etilideno y de butilideno; los compuestos ci-
clo-alcohlénicos, por ejemplo los diisocianatos de 1,3-
25 -ciclopentano, de 1,4-ciclohexano y de 1,2-ciclohexano; -
los compuestos aromáticos tales como los diisocianatos de
m-fenileno, de p-fenileno, de 4,4'-difenilo, de 1,5-nafta-
leno y de 1,4-naftaleno; los compuestos alifáticos-aromá-
ticos tales como los diisocianatos de 4,4'-difenilen-meta-
30 no, 2,4- ó 2,6-tolileno o sus mezclas, así como los diiso-

1 cianatos de 4,4'-toluidina y de 1,4-xilileno; los compues-
tos aromáticos con sustitución en el núcleo, por ejemplo
el diisocianato de dianisidina, diisocianato de éter 4,4'-
-difenílico y diisocianato de clorodifenileno, así como -
5 1,3,5-triisocianato-benceno y 2,4,6-triisocianato-tolueno;
los tetraisocianatos tales como 2,2',5,5'-tetraisociana-
to de 4,4'-difenildimetilmetano; los poliisocianatos poli-
merizados como los dímeros y trímeros de diisocianatos de
tolileno y similares.

10 Preferiblemente, el poliisocianato utilizado debe
contener grupos isocianato que tienen reactividades di-
ferentes para facilitar la reacción de bloqueo parcial.

Además, el poliisocianato orgánico puede ser un
prepolímero que proviene de un poliol, principalmente de un
15 poliéter-poliol, en particular de un poliéter que se puede
hacer reaccionar con un exceso de poliisocianato para for-
mar un prepolímero con terminación en isocianato; los polio-
les pueden ser polioles sencillos tales como glicoles, por
ejemplo etilen-glicol, y propilen-glicol, así como otros
20 polioles como glicerina, trimetilolpropano, hexano-triol,
pentaeritrita, etc, o incluso monoéteres, tales como die-
tilen-glicol, tripropilen-glicol y similares, o poliéteres,
es decir los productos de condensación de los compuestos -
indicados con un óxido de alcoholeno. Entre los óxidos de
25 alcoholeno que se pueden condensar con los polioles para -
formar poliéteres, se indicarán los óxidos de etileno, de
propileno, de butileno, de estireno, etc. En general se lla-
man poliéteres de terminación hidroxilo y pueden ser linea-
les o ramificados. Entre los poliéteres, se citarán el po-
30 lioxietilen-glicol que tiene un peso molecular de 1.540,

1 el polioxipropilen-glicol que tiene un peso molecular de
1.025, el polioxitetrametilen-glicol, polioxihexametilen-
-glicol, polioxinonametilen-glicol, polioxidecametilen-
-glicol, polioxidodecametilen-glicol y sus mezclas. Otros
5 éteres de polioxialcoholen-glicoles pueden utilizarse -
igualmente. Particularmente se prefieren los polioles de
poliéteres que se obtienen haciendo reaccionar un poliol
tal como etilen-glicol, dietilen-glicol, trietilen-glicol,
1,4-butilen-glicol, 1,6-hexanodiol y sus mezclas, glicerina,
10 trimetilol-propano, 1,2,6-hexanotriol, pentaeritrita,
dipentaeritrita, tripentaeritrita, polipentaeritrita, sor-
bita, los metil-glucósidos, la sacarosa y similares con un
óxido de alcoholeno tal como óxido de etileno, óxido de
propileno, sus mezclas y similares.

15 Se puede utilizar como agente de bloqueo al final
del invento un monoalcohol de un tipo apropiado alifático,
ciclo-alifático o alcohol-aromático cualquiera, como por
ejemplo los alcoholes alifáticos inferiores, tales como al-
coholes metílico, etílico, cloroetílico, propílico, butíli-
20 co, amílico, hexílico, heptílico, octílico, nonílico, deci-
lico y laurílico o el 3,3,5-trimetilhexanol, y similares;
los alcoholes cicloalifáticos como ciclopentanol, ciclohe-
xanol, etc; los alcoholes alcohólicos aromáticos como fe-
nilcarbinol, metilfenilcarbinol, éter monoetílico o mono-
25 butílico de etilen-glicol, etc. Eventualmente se puede uti-
lizar una pequeña proporción de un monoalcohol relativamen-
te no volátil que tiene un peso molecular más elevado para
servir de plastificante en los revestimientos según el in-
vento.

1 ciarias como dietanolamina y oximas, tales como oxima de metiletacetona, oxima de acetona u oxima de ciclohexanona.

5 El poliisocianato orgánico semi-bloqueado se prepara por reacción de una cantidad suficiente del agente de bloqueo con el poliisocianato orgánico con el fin de obtener un producto que comprende un grupo isocianato libre. Preferiblemente, se mezcla el poliisocianato con el agente de bloqueo a una baja temperatura para promover la selectividad de los grupos isocianato, puesto que la reacción
10 es exotérmica. Las temperaturas utilizadas son habitualmente de 10°C o más bajas y se prefiere que la temperatura sea inferior a 30°C y no sobrepase en ningún caso 80°C.

15 Se ha dicho ya que se hace reaccionar las materias que contienen los grupos epoxídicos con una amina para obtener un producto de adición. La amina puede ser una amina primaria o secundaria cualquiera pero se prefiere una amina secundaria. Preferiblemente, la amina utilizada es un compuesto aminado soluble en agua. Se citarán en particular las mono- y dialcohol-aminas, como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina,
20 dipropilamina, dibutilamina, metilbutilamina y similares.

25 Aunque en la mayor parte de los casos, se pueden utilizar aminas que tienen un peso molecular razonablemente bajo, es posible emplear monoaminas que tienen pesos moleculares más elevados, sobretodo cuando se prefiere que la molécula se haga más flexible o sea modificada por la estructura introducida por las aminas. Igualmente se puede utilizar una mezcla de aminas de bajo peso molecular y de peso molecular elevado para modificar las propiedades de las
30 resinas.

1 Igualmente se pueden utilizar aminas que contie-
nen otros compuestos de naturaleza que no intervenga en la
reacción entre la amina y el grupo epoxídico y también en
condiciones que no provoquen la gelificación de la mezcla
5 de reacción.

El orden de las reacciones entre la materia que
contiene los grupos epoxídicos, el isocianato semi-bloquea-
do y la amina es variable.

10 Si la materia que contiene los grupos epoxídicos
contiene igualmente grupos hidroxilos, como por ejemplo -
éteres poliglicidílicos superiores de polifenoles, se pue-
de primeramente hacer reaccionar el producto epoxidado con
el poliisocianato semi-bloqueado. La porción que ha reac-
cionado no es especialmente crítica. Preferiblemente, se
15 utiliza una cantidad de isocianato semi-bloqueado suficien-
te para introducir un número adecuado de lugares de reticu-
lación con el fin de formar una película endurecida. En ge-
neral, la reacción lleva poco más o menos la mitad de los
grupos hidroxilos disponibles. La cantidad máxima que se
20 hace reaccionar puede ser el equivalente a la funcionalidad
hidroxílica total con la mitad de la funcionalidad epoxídi-
ca.

Esta reacción se efectúa preferiblemente a una
temperatura baja o moderada, en general por debajo de 120°C,
25 para preservar los grupos isocianato bloqueados con el fin
de evitar la gelificación y conservar los lugares latentes
de reticulación. Normalmente se efectúa la reacción en pre-
sencia de un catalizador de formación de uretano a una tem-
peratura alrededor de 60 a 120°C y más frecuente, a alrede-
dor de 100°C.
30

1 Una vez se ha terminado esta reacción, se hace -
reaccionar el producto resultante con la amina. La reacción
entre la amina y la materia que contiene los grupos epoxídicos se produce en el momento de la mezcla de las dos mate-
5 rias consideradas. Es frecuente que esta reacción sea exo-
térmica. Eventualmente, se puede calentar la mezcla de reac-
ción a una temperatura moderada, es decir alrededor de 50-
a 130°C, teniendo cuidado de preservar los grupos isocianato-
10 s bloqueados anteriormente introducidos. En todos los -
casos, es frecuente deseable elevar la temperatura al menos
ligeramente durante un tiempo suficiente para asegurar una
reacción completa.

 La cantidad de amina que se hace reaccionar con la
materia que contiene los grupos epoxídicos debe ser al me-
15 nos suficiente para conferir a la resina un caracter catióni-
co, es decir una estructura transportable sobre el cátodo
después de la solubilización por un ácido. En ciertos casos,
prácticamente la totalidad de los grupos epoxídicos de la
resina puede reaccionar con la amina. Sin embargo, los gru-
20 pos epoxídicos en exceso pueden permanecer y estos grupos
son hidrolizados durante su contacto con el agua para for-
mar grupos hidroxilos.

 Como variante, se comienza por hacer reaccionar
la materia epoxidada con la amina con el fin de formar un
25 producto de adición amina/epoxi.

 La reacción de la amina con la materia epoxidada
se produce en el momento de la mezcla entre la amina y la
materia que contiene los grupos epoxídicos y dicha reacción
puede ser exotérmica. Eventualmente, se puede calentar la
mezcla de reacción a una temperatura moderada, es decir de
13089 30

1 50 a 150°C, o bien se puede utilizar una temperatura más -
alta o más baja según la naturaleza de la reacción descada.
En todos los casos, se recomienda en el momento de acabar
la reacción elevar la temperatura al menos ligeramente du-
5 rante un tiempo suficiente para asegurar una reacción com-
pleta.

La cantidad de amina que se hace reaccionar con la
materia que contiene los grupos epoxídicos debe ser al me-
nos suficiente para conferir a la resina un caracter catión-
10 nico, es decir transportable sobre el cátodo después de so-
lubilización por un ácido. De modo preferido, prácticamen-
te todos los grupos epoxídicos de la resina deben reaccionar
con la amina. La cantidad de amina es la que se ha indicado
anteriormente.

15 En todos los casos, la relación de los grupos -
isocianatos bloqueados a los grupos hidroxilos en la dis-
persión acuosa final debe estar comprendida entre aproxima-
damente 0,5 y 2,0 grupos isocianato por grupo hidroxilo.

La incorporación de los grupos amina de aminas -
20 primarias pueda hacerse en el sistema resinoso anterior,
así como en un sistema de reticulación de dos componentes,
por ejemplo como se ha descrito en la solicitud de patente
de EE.UU. Nº 193.590 depositada el 28 de Octubre de 1971 a
nombre de Robert D. Jerabek y titulada "Composiciones elec-
25 trodepositables catiónicas" en la que el sistema electrode-
positable comprende un poliisocianato orgánico bloqueado,
un producto de adición de una amina a una resina que con-
tiene grupos epoxídicos y un catalizador para la formación
de uretano.

1 tales composiciones puede ser de cualquier tipo en el que
los grupos isocianato hayan reaccionado con un compuesto -
de forma que el isocianato bloqueado resultante sea esta-
ble en los grupos hidroxilo o amina a la temperatura am-
5 biente, pero reaccione con tales grupos a una temperatura
elevada habitualmente entre 93 y 316°C.

En la preparación de poliisocianatos orgánicos
bloqueados, se puede utilizar un poliisocianato orgánico
apropiado cualquiera, por ejemplo uno de los que se han -
10 enumerado anteriormente.

Otros agentes de bloqueo son las hidroxil-aminas
terciarias como dietiletanolamina y las oximas tales como
oxima de metiletilcetona, oxima de acetona y oxima de ci-
clohexanona.

15 El producto de adición del agente de bloqueo con
el poliisocianato orgánico se obtiene por reacción de una
cantidad suficiente del agente de bloqueo con el poliiso-
cianato orgánico para asegurar la ausencia de cualquier gru-
po isocianato libre. La reacción entre el poliisocianato
20 orgánico y el agente de bloqueo es a menudo exotérmica y,
por esta razón, se mezcla el poliisocianato con el agente
de bloqueo a una temperatura que no sobrepase 80°C y, pre-
feriblemente que no sobrepase 50°C para reducir al mínimo
el efecto exotérmico.

25 Se ha dicho ya que la resina utilizada es una -
composición de revestimiento que contiene una dispersión
acuosa preparada a partir de un poliisocianato orgánico -
bloqueado y una resina que es un producto de adición de una
amina primaria y/o secundaria con una resina que contiene
30 un grupo epoxídico, lo que permite obtener una composición

1 de revestimiento estable a la temperatura ambiente.

La materia epoxídica que sirve para formar el -
producto de adición puede ser un compuesto monómero o poli-
mero cualquiera o una mezcla de compuestos que contienen
5 por término medio uno o varios grupos epoxídicos por molé-
cula, como se ha explicado ya.

Ya se ha dicho que se hace reaccionar la materia
que contiene los grupos epoxídicos con una amina para for-
mar un producto de adición. La amina puede ser una amina
10 primaria o secundaria cualquiera, pero se prefiere una ami-
na secundaria; preferiblemente la amina es un compuesto -
amino hidrosoluble. Entre las aminas, se citarán las mono-
y dialcohilaminas tales como metil-amina, etilamina, pro-
pilamina, butilamina, dimetilamina, dietilamina, dipropila-
15 mina, dibutilamina, metilbutilamina y similares.

Aunque en la mayor parte de los casos, se puedan
utilizar aminas que tienen pesos moleculares sensiblemente
bajos, es igualmente posible utilizar monoaminas que tie-
nen pesos moleculares más elevados, sobretodo cuando se pre-
20 fiere hacer más flexible la molécula o someterla a una mo-
dificación suplementaria introducida por la estructura de
las aminas. Igualmente, se puede utilizar una mezcla de ami-
nas de bajo peso molecular y de peso molecular elevado pa-
ra modificar las propiedades de la resina.

25 Igualmente las aminas pueden contener otros com-
ponentes con la condición de que estos últimos no interven-
gan en la reacción entre la amina y el grupo epoxídico y
que, en las condiciones de operación utilizadas, no provo-
quen gelificación de la mezcla de reacción.

1 se produce en el momento de la mezcla entre la amina y la
materia que contiene los grupos epoxídicos y dicha reac-
ción puede ser exotérmica. Eventualmente, se puede calen-
tar la mezcla de reacción a una temperatura moderada, es
5 decir de 50 a 150°C, aunque se puede utilizar una tempera-
tura más alta o más baja según la naturaleza de la reac-
ción deseada. En todos los casos, se recomienda en el mo-
mento de la terminación de la reacción elevar la tempera-
tura al menos ligeramente durante un tiempo suficiente pa-
10 ra asegurar una reacción completa.

La cantidad de amina que se hace reaccionar con
la materia que contiene los grupos epoxídicos debe ser al
menos suficiente para conferir a la resina un caracter -
caciónico, es decir transportable sobre el cátodo después
15 de solubilización por ácido. De forma preferida, práctica-
mente todos los grupos epoxídicos de la resina deben reac-
cionar con la amina. Sin embargo, pueden quedar grupos -
epoxídicos en exceso y son hidrolizados durante su contac-
to con el agua para formar grupos hidroxilos.

20 La relación entre el producto de adición poliiso-
cianato/agente de bloqueo y el producto de adición amina/
epoxi está comprendida entre aproximadamente 0,5 y 2,0 -
grupos uretano por cada grupo hidroxilo.

Los derivados cetimínicos de poliaminas que se
25 utilizan para formar los productos según el invento pueden
provenir prácticamente de cualquier poliamina capaz de reac-
cionar con un grupo epoxídico y que contiene un grupo de
amina secundaria y grupos de aminas primarias. Se prefie-
ren las alcoholen-poliaminas con o sin sustitución. Las -
30 poliaminas que se prefieren especialmente son las de fór-

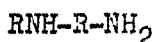
1 mula:



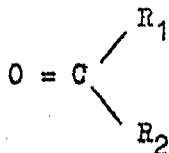
en la que R es un grupo alifático difuncional que contiene aproximadamente 2 a 48 átomos de carbono. En una poliamina, R puede representar radicales idénticos o diferentes. El grupo R puede llevar igualmente grupos inertes o no interferentes.

Las poliaminas preferidas son las que responden a la fórmula anterior en la que R es un grupo hidrocarburo alifático. Se prefiere especialmente que R sea un grupo alcohileno que contiene de 2 a 6 átomos de carbono.

Entre las aminas que se pueden utilizar, se mencionará principalmente la dietilentriamina, etc., y las propilen-, butilen-, etc., -aminas correspondientes. Otras aminas son mezclas de aminas primarias y secundarias, por ejemplo la N-amino-etil-piperazina o las aminas de fórmula

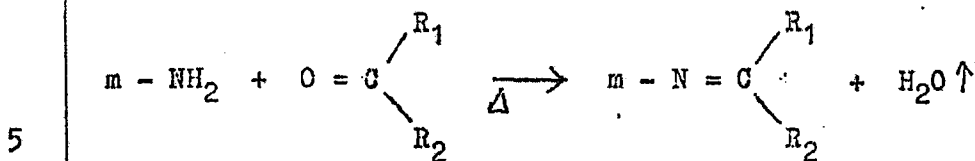


Los grupos amino primarios en las poliaminas se convierten en cetimina por reacción con las cetonas. Las cetonas pueden estar representadas por la fórmula:



en la que R_1 y R_2 son radicales orgánicos y son sensiblemente inertes frente a la reacción de formación de la cetimina. Preferiblemente, R_1 y R_2 son radicales alcohilo de cadena corta (1 a 4 átomos de carbono). Frecuentemente se prefiere la utilización de una cetona que hierve a una temperatura inferior o próxima al punto de ebullición del agua o que se destila fácilmente con el agua. La reacción de la

1 cetona con los grupos amino primarios está indicada por el
esquema siguiente:



Como ejemplos preferidos de cetonas, se mencionará la acetona, la metiletilcetona, la dietilcetona, la metilpropilcetona, la metilisopropilcetona, la metil-n-butilcetona, la metilisobutil-cetona, etilisopropilcetona, la ciclohexanona, la ciclopentanona, la acetofenona y similares. Sobre todo se prefiere la acetona, la metiletilcetona y la metilisobutilcetona.

10

Se ha dicho ya que la cetimina que contiene grupos amino secundarios puede hacerse reaccionar con la resina electrodepositable de base en cualquier estado durante el cual los grupos epoxídicos libres permanecen en la molécula.

15

La reacción de la amina con la materia que contiene los grupos epoxídicos se produce por mezcla de dos componentes considerados. Esta reacción es frecuentemente exotérmica pero, eventualmente, se puede calentar a una temperatura moderada, es decir aproximadamente 50 a 130°C, teniendo cuidado de preservar los grupos cetimínicos y los isocianatos bloqueados que están presentes en la mezcla. En todos los casos, se recomienda elevar la temperatura al menos ligeramente durante un tiempo suficiente para asegurar una reacción completa.

20

25

Después de la reacción, no se debe exponer la resina resultante a condiciones capaces de descomponer los grupos cetimínicos para producir grupos amino primarios -

13089 30

1 libres, hasta el momento en que han desaparecido los riesgos de gelificación o de reticulación con los grupos amino primarios. La acetimina se descompone durante su puesta en dispersión acuosa.

5 En general, la reacción entre los grupos isocianatos bloqueados y los grupos hidroxilos en la dispersión acuosa final es de aproximadamente 0,5 a 2,0 grupos isocianatos por grupo hidroxilo.

10 Para asegurar un endurecimiento rápido y completo de los polímeros del invento es necesario en general incorporar en la mezcla del revestimiento un catalizador de formación de uretano. Se prefiere los compuestos de estaño, como dilaurato de dibutil-estaño y acetato de estaño pero igualmente se pueden utilizar otros catalizadores conocidos para la formación de uretano. La proporción necesaria de catalizador es la que activa eficazmente la reacción de la película depositada, por ejemplo aproximadamente 0,5 - 15 a 4%, y más frecuentemente, aproximadamente 2% con relación al peso del polímero.

20 La mezcla del polímero según el invento y el catalizador se deposita por electrodeposición sobre un sustrato conveniente y se hace endurecer al revestimiento a una temperatura elevada, por ejemplo una temperatura de aproximadamente 120 a 316°C, haciéndose al menos parcialmente el endurecimiento de la película por reticulación de uretano. El alcohol liberado puede volatizarse o puede quedar 25 en la mezcla en calidad de plastificante, principalmente según su punto de ebullición.

30 Los componentes acuosos que contiene los ingredientes indicados constituyen composiciones de revestimiento

1 to especialmente apropiadas para aplicación por electrode-
posición, aunque puede aplicarse por otras técnicas tradi-
cionales de revestimiento. Para obtener una composición -
acuosa conveniente, se debe añadir un agente de neutrali-
5 zación. Ventajosamente, se efectúa la electrodeposición de
los revestimientos a partir de una solución cuyo pH está
comprendido entre aproximadamente 3 y 9.

Se efectúa la neutralización de los productos
por reacción de la totalidad o de una parte de los grupos
10 amino con ayuda de un ácido hidrosoluble, tal como ácido
fórmico, ácido acético, ácido fosfórico o análogos. El gra-
do de neutralización depende de la resina particular y bas-
ta con añadir una cantidad de ácido suficiente para solubi-
lizar o dispersar la resina.

15 Aunque se utiliza el término "solubilización" -
para definir las composiciones electrodepositables, se tra-
ta en realidad de un mecanismo complejo de solución, dis-
persión o suspensión o incluso de una combinación de estos
últimos en el agua; el líquido obtenido se comporta como
20 un electrolito durante el paso de la corriente. Aunque sin
ninguna duda, la resina está a veces en solución sencilla
en el líquido, es evidente que lo más frecuente e incluso
casi siempre, la resina está en forma de una dispersión -
que se puede denominar dispersión molecular y cuya dimen-
sión molecular se sitúa en alguna parte entre una suspensión co-
25 loidal y una solución verdadera.

La concentración del producto en el agua depende
de los parámetros del procedimiento que se propone emplear
y no es en general crítica, pero lo más frecuentemente la
proporción preponderante de la composición es de agua, es
13089 30

decir que la composición puede contener, por ejemplo, de 1 a 25% de resina en peso. La mayoría de las veces, se incluyen en la composición pigmentos y también ciertos aditivos tales como antioxidantes, tensioactivos, disolventes de acoplamiento e incluso otros que son familiares a los técnicos de esta industria. El pigmento puede estar en forma de una composición usual y puede comprender por ejemplo, uno o varios pigmentos tales como los óxidos de hierro, óxidos de plomo, cromato de estroncio, negro de humo, dióxido de titanio, talco, sulfato de vario, amarillo de cadmio, rojo de cadmio, amarillo de cromo, etc.

En los procedimientos de electrodeposición que utilizan las composiciones acuosas indicadas, se pone en contacto la composición acuosa con un ánodo conductor y un cátodo conductor, siendo la superficie a revestir la del cátodo. Cuando se hace pasar la corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo, estando estos últimos en contacto con el baño que contiene la composición de revestimiento, se deposita sobre el cátodo una película adherente de la composición. Esta característica está en oposición con los procedimientos que utilizan resinas de ácidos polycarboxílicos cuyo depósito se hace sobre el ánodo y una gran parte de las ventajas que han sido descritas pueden atribuirse principalmente a este modo de depósito catódico.

Las condiciones en las que se efectúa la electrodeposición son en general similares a las de otros procedimientos análogos. La tensión aplicada es muy variable y puede ser tan pequeña como 1 voltio o tan elevada como varios millares de voltios, aunque el valor más corriente sea de 1 a 800 voltios. La densidad de la corriente está

comprendida habitualmente entre 0,1 y 40 A/dm² y tiende a disminuir durante la electrodeposición.

El procedimiento es aplicable al revestimiento de cualquiera de los sustratos conductores de electricidad, pero sobre todo de los sustratos metálicos, por ejemplo acero, aluminio, cobre y similares.

Después del depósito, se hace endurecer el revestimiento a una temperatura elevada por cualquier procedimiento cómodo, por ejemplo en un horno de cocción o con ayuda de una batería de lámparas de infrarrojo. La temperatura de endurecimiento está comprendida entre aproximadamente 177° y 219°C aunque se puede utilizar un intervalo más grande, es decir entre 120 y 260°C o incluso 316°C si se juzga útil.

Los ejemplos siguientes, en los que los porcentajes y las partes son en peso salvo estipulación contraria, sirven para ilustrar el invento aunque sin limitar el alcance.

EJEMPLO A:

Se prepara un dispersante de pigmento catiónico calentado 746,2 partes de éter esteril-glicidílico ("Epo-xide 45" Procter & Gamble) y 224 partes de éter monobutílico de etilenglicol a aproximadamente 50°C y se añaden 150,2 partes de n-metil-etanolamina durante treinta minutos con enfriamiento externo para mantener la temperatura del baño por debajo de 100°C. Cuando se ha añadido toda la amina, se mantiene la temperatura del baño a 100°C durante 1 hora más antes de enfriamiento y almacenamiento.

1 Para preparar un vehículo de trituration a parti-
do este dispersante pigmentado catiónico se mezclan 200 -
partes del producto con 38,5 partes de ácido láctico al -
88% y 515 partes de agua desionizada.

5 Para preparar una pasta de pigmento, se mezclan
90 partes de este vehículo de trituration con 4 partes de
un alcohol acetilénico de desespumante ("Surfynol 104-A"),
60 partes de azul de ftalocianina, 140 partes de pardo de
óxido de hierro y 306 partes de agua desionizada, y luego
10 se tritura esta suspensión en el triturador conveniente a
una finura Hegman Nº 7.

EJEMPLO 1

15 Para preparar un diisocianato de 2,4-tolueno -
parcialmente bloqueado, se añaden lentamente 260,5 partes
en peso de 2-etilhexanol a 348,0 partes de diisocianato -
de 2,4-tolueno durante aproximadamente 1,75 horas, mezclán-
dolo todo bajo una capa de nitrógeno gaseoso seco y enfrian-
do exteriormente la carga con el fin de mantener la tempe-
20 ratura de la reacción por debajo de 18°C. Se mezcla a con-
tinuación la carga durante 4 horas más.

25 Se prepara una resina de poliuretano catiónico
auto-reticulable disolviendo primero 100 partes de éter -
poliglicidílico de disfenol A ("Epon 1004") que tiene un
peso equivalente por grupo epóxido de 910 en 367,2 partes
de N-metilpirrolidona y 244,8 partes de 4-metoxi-4-metil-
-pentanona-2 ("Pent-Oxone") con agitación y calentamiento.
Cuando el producto está en solución y se ha enfriado a -
aproximadamente 60°C bajo una capa de nitrógeno seco, se
13089 30 introducen en 517 partes del isocianato parcialmente blo-

1 queado descrito anteriormente y se añaden 5 gotas de dilaurato de dibutil-estaño como catalizador. Se calienta la -
carga a aproximadamente 100°C y se mantiene esta temperatura hasta ausencia de grupos isocianatos libres, que se
5 determinan por exámen por rayos infrarrojos. Esta operación exige aproximadamente 30 minutos de calentamiento a 100°C. Se enfría a 60°C y se añaden lentamente 79,2 partes de dietilamina. Después de haber calentado de nuevo a -
100°C y haber mantenido esta temperatura durante 2 horas -
10 más, se enfría la resina de uretano catiónica auto-reticulable así obtenida.

Se combinan 28 partes de esta resina que tiene una concentración de materia sólida del 73,5% con 0,4 partes de dilaurato de dibutil-estaño, se añaden luego 1,5
15 partes de ácido acético glacial y finalmente aproximadamente 370 partes de agua desionizada. Se utiliza esta dispersión de resina que contiene aproximadamente 5% de sustancias no volátiles y cuyo pH es de 4,5, para electrodeposición sobre un cátodo de acero que lleva un revestimiento de
20 fosfato de zinc, durante 90 segundos a 300 voltios, y se obtiene una película que resiste a la acetona cuyo espesor es de 12,7 micras y cuya dureza al lápiz es de 4 H después de endurecimientos durante diez minutos a 177°C.

25

EJEMPLO 2

13089

30

Se prepara una muestra de diisocianato de 2,4-tolueno parcialmente bloqueado, se añaden 180,2 partes de éter monoetílico de etilenglicol a 348 partes de diisocianato de 2,4-tolueno durante aproximadamente 90 minutos, -

1 mezclándolo todo bajo una capa de nitrógeno gaseoso seco
y enfriando exteriormente la carga de manera que la tempe-
ratura de reacción se mantenga por debajo de 20°C.

5 Para preparar una resina de poliuretano catiónica
auto-reticulable, se disuelven 100 partes de éter poliglicídico de bisfenol-A ("Epon 1001") que tiene un peso -
equivalente de epóxido de 500 en 400 partes de metilisobu-
tilcetona con agitación y calentamiento. Se enfría a 75°C
10 y se añade lentamente durante 1 hora 411,3 partes de la -
mezcla antes citada de mono-uretano de éter monoetilico de
etilen-glicol y de 2,4-diisocianato de tolueno calentando
suavemente hasta una temperatura de 95 a 100°C. Se mantie-
ne la carga durante una hora a esta temperatura hasta la -
reacción de todos los grupos diisocianatos, lo que viene
15 indicado por un exámen con infrarrojos. Después de enfria-
miento a 180°C, se añaden 146,2 partes de dietilamina (equi-
valente estequiométrico aproximado de los grupos epóxidos
presentes) y se calienta de nuevo a 100°C, temperatura que
se mantiene durante 1 hora antes de enfriar.

20 Se mezclan 292 partes de esta resina con 23,6 par-
tes de ácido láctico al 88% y luego se añaden 4,4 partes de
dilaurato de dibutil-estaño y se diluye lentamente con -
3,043 partes de agua desionizada. El baño de electrodeposi-
ción resultante presenta un pH de 5,9 y una conductividad
25 de 1.300 mmhos/cm. Se reviste por vía catódica un panel de
acero laminado en frío, a 150 voltios durante 2 minutos, y
luego se hace endurecer durante 45 minutos a 177°C y se ob-
tiene una película dura y lisa que tiene 12,7 micras de es-
pesor.

1

EJEMPLO 3

Para preparar un diisocianato de 2,4-tolueno parcialmente bloqueado, se añaden lentamente 696 partes de diisocianato de 2,4-tolueno a 296,5 partes de butanol durante aproximadamente 1 hora mientras se mezcla bajo una capa de nitrógeno gaseoso seco y se enfría exteriormente de forma que se mantenga la temperatura de reacción por debajo de 16°C. Se mezcla durante 1 hora más.

10

Se prepara una resina de poliuretano catiónica auto-reticulable disolviendo primero 100 partes poliglicídico de polifenol-A ("Epon 1001") que tiene un peso equivalente de 500 g por grupo epóxido en 424 partes de ciclohexanona con agitación y calentamiento. Cuando el producto está en solución y después de un enfriamiento a 55°C, se añaden 146,2 partes de dietilamina (prácticamente el equivalente estequiométrico de los grupos epóxidos presentes), se calienta a 100°C y se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 90 minutos. En este estado, se introducen 645,1 partes del diisocianato parcialmente bloqueado, se calienta a 125°C y se mantiene a esta temperatura durante 2,5 horas hasta la desaparición de los grupos isocianatos libres, como se observa por un examen por infrarrojo. Se enfría a 100°C, se neutraliza con 270,4 g de ácido láctico acuoso al 88% y se reduce hasta un contenido del 76% de materias no volátiles utilizando aproximadamente 500 partes de agua.

15

20

25

A continuación se prepara un apresto negro de poliuretano catiónico auto-reticulable triturando 40,5 partes de azul de ftalocianina y 94,5 partes de pardo de óxido

13089 30

1 de hierro en 9,63 partes de un tensioactivo catiónico -
("Aerosol C-51", American Cyanamid) y 395,37 partes de agua
desionizada, luego se mezclan 540 partes de esta pasta con
711 partes de la resina neutralizada, 67,5 partes de plas-
5 tificante a base de policaprolactona-diol (plastificante -
"PCP-2030" Union Carbide, peso molecular medio 1.250), 9
partes de dilaurato de dibutil-estaño y 3,5-7,5 partes de
agua desionizada.

El baño de electrodeposición resultante contiene
10 aproximadamente 12% de materias no volátiles, presenta un
pH de 4,6, una tensión de distensión de 240 voltios y un
poder de proyección de 146 mm a 200 voltios.

Este baño se utiliza para revestir un cátodo de
acero revestido con fosfato de zinc durante dos minutos a
15 200 voltios y a continuación se cuece durante 45 minutos
a 177°C, lo que da una película negra lisa de un espesor
de 7,6 micras y cuya dureza al lápiz es 7 H.

EJEMPLO 4

20 Un 2-etilhexanol-monouretano de diisocianato de
2,4-tolueno se prepara por adición de 585,9 partes de 2-
-etilhexanol a una mezcla agitada de 783 partes de diisocia-
nato de 2,4-tolueno y 60 partes de metilbutilcetona a lo
25 largo de aproximadamente 5 horas, con enfriamiento externo
para mantener la temperatura por debajo de 30°C. Una vez
terminada la adición, se añade un suplemento de 30 partes
de metilbutilcetona y se almacena la carga bajo nitrógeno
seco para utilización ulterior.

13089 30

A continuación se prepara una resina de poliure-

1 retano catiónica auto-reticulable, disolviendo primero -
632,4 partes de éter poliglicídico de bisfenol-A ("Epon
1001") que posee un peso equivalente de 526 por grupo epó-
5 xido, en 177,4 partes de metilbutilcetona, operación que
se hace seguir de un reflujo durante aproximadamente 15 mi-
nutos para eliminar el agua presente con ayuda de una tram-
pa de decantación en la canalización de retorno del desti-
lado. Después de enfriamiento a 70°C, se introducen 87,7
partes de dietilamina y se calienta a 140°C retirando apro-
10 ximadamente 100 partes de disolvente. Se enfría a 100°C,
se renueva el disolvente y se añaden 522,4 partes de 2-etil-
hexanol-monouretano de diisocianato de 2,4-tolueno. Cuan-
do se calienta a 120°C durante 1 hora, se observa que ha
reaccionado la totalidad del NCO, como se puede observar
15 por un exámen por infrarrojos. Se diluye la carga hasta el
78% de materia sólida utilizando 196 partes de éter mono-
mético de propilen-glicol.

Se prepara un plastificante reactivo para esta
resina de uretano catiónica auto-reticulable, añadiendo -
20 248 partes de 2-etilhexanol-monouretano de diisocianato de
2,4-tolueno a 1.250 partes de politetrametilenglicol ("PO-
LYMEC 3.000", Quaker Oats) que tiene un peso molecular me-
dio de 2.940, se calienta la mezcla a aproximadamente 100-
-110°C y se mantiene a esta temperatura durante aproxima-
25 damente 5 horas hasta la reacción de la totalidad de los
grupos NCO, como se comprueba por un exámen por infrarro-
jos.

13089 30 A 487 partes del uretano catiónico anterior, se
añaden 43 partes de plastificante reactivo indicado y 38
partes de éter monohexílico de etilen-glicol. Se neutraliza

1 la mezcla con 39 partes de ácido láctico al 88% y luego se
incorporan 8 partes de diaurato de dibutil-estaño y 215 -
partes de la pasta de pigmento del Ejemplo A, y se diluye
5 con 3.465 partes de agua desionizada. La composición elec-
trodepositable de poliuretano catiónico auto-reticulable -
pigmentada, contiene aproximadamente 12% de materias sólidas,
teniendo un pH de 4,5, una conductividad de 875 mmhos/
cm y un poder de penetración (ensayo de dos minutos de Ford)
de 187 mm a 350 voltios.

10 Después de un depósito catódico sobre un panel
no tratado de acero laminado en frío durante 2 minutos a
350 voltios y un endurecimiento durante 45 minutos a 76°C,
se obtiene una película lisa que tiene 7,6 micras de espesor
y una dureza al lápiz 3H. Cuando se hace una incisión
15 en el revestimiento y se coloca en una cámara de niebla salina
a 38°C durante 14 horas, no se observa más que poca o
nada de propagación de herrumbre al emplazamiento de la incisión.

20

EJEMPLO 5

Se prepara como sigue un producto de adición amina/epoxi:

25 Se disuelven 1.830 partes de éter poliglicidílico
de bisfenol-A ("Epon 1004") que tiene un peso de epóxido -
equivalente de 915 en 353,2 partes de metilbutilcetona calentando a
reflujo a 130°C con agitación para eliminar el agua con ayuda de una
trampa de decantación en la canalización de retorno del destilado.
Después de cocción a 80°C -
30 bajo una capa de nitrógeno seco, se añaden 52 partes de una

1 dicetimina formada a partir de un molde dietilen-triamina
y 2 moles de metilisobutil-cetona (como se ha descrito en
la patente de EE.UU. Nº 3.523.925) y 138,8 partes de die-
tilamina y se calientan a 120°C, temperatura que se mantie-
5 ne durante aproximadamente 2 horas, después de las cuales
se diluye con 326 partes de éter monometílico de propilen-
-glicol. Se almacena para utilización ulterior la resina
catiónica de poli(amina terciaria) que contiene grupos por-
tenciales amino primarios (que serán engendrados del frag-
10 mento catimina después de adición de agua). Se llama este
producto "producto de adición C".

Para preparar un plastificante catiónico reac-
tivo, se comienza por preparar el 2-etilhexanol-monoure-
tano de diisocianato de 2,4-tolueno añadiendo 1.953 partes de
15 2-etilhexanol a 2.610 partes de diisocianato de 2,4-tolue-
no y 200 partes de metilbutilcetona durante 5 horas con -
agitación y enfriamiento externo con el fin de mantener la
temperatura de la reacción por debajo de 20°C. Se diluye
la carga con 100 partes de metilbutilcetona y se almacena
20 bajo nitrógeno seco.

En otro reactor se añade 2-etilhexanol-monoure-
tano de 2,4-toluen-diisocianato (1,5 equivalentes de isocia-
nato libre) a 769,5 partes (1,5 equivalentes) de polioxi-
propilen-diamina ("Jeffamine D-1000" de Jefferson) que tie-
25 ne un peso equivalente de amina de 512, durante 20 minutos
a 40°C, y luego se diluye con 189 partes de metilbutilceto-
na y se obtiene así un plastificante catiónico reactivo que
contiene 85,2% de materias no volátiles.

En otro reactor se prepara 2-etilhexanol-diureta-
13089 30 no de isocianato de 2,4/2,6-tolueno (80/20) añadiendo len-

1 tamente 87,1 partes de diisocianato de 2,4/2,6-tolueno -
(TDI) (80/20) a 143 partes de 2-etilhexanol que contienen
una gota de dilaurato de dibutil-estaño, con enfriamiento
externo para mantener la mezcla por debajo de 100°C.

5 Para preparar una composición termoendurecible de
uretano catiónico para electrodeposición, se mezclan 741
partes de la resina catiónica de poli(amina terciaria) -
(producto de adición C), 57 partes de éter monohexílico de
10 etilen-glicol, 134 partes del plastificante catiónico des-
crito, 231 partes de 2-etilhexanol-diuretano indicado y 18
partes de dilaurato de dibutil-estaño (catalizador) y se
solubiliza con 46 partes de ácido láctico al 88% y 1.773
partes de agua desionizada.

15 Para pigmentar esta composición, se mezclan 1.216
partes de la composición con 247 partes de la pasta de pig-
mento del Ejemplo A y se diluye el todo hasta un contenido
en materias no volátiles del 12% utilizando 2.337 partes
de agua desionizada.

20 El producto de electrodeposición presenta un pH
de 6,0 y un poder de penetración a los dos minutos de 25
cm a 280 voltios. Cuando se depositan por vía catódica pe-
lículas durante 2 minutos a 260 voltios sobre el acero -
revestido con fosfato de zinc y se cuece durante 45 minutos
a 177°C, se obtienen películas duras, lisas y flexibles que
25 tienen 12,7 micras de espesor.

EJEMPLO 6

Se prepara una muestra de 2-etilhexanol-monoureta-
no de diisocianato de 2,4-tolueno añadiendo 651 partes de

1 2-etilhexanol a una mezcla agitada de 870 partes de 2,4-
-TDI y 100 partes de metil-butilcetona durante aproximada-
mente 3 horas con enfriamiento externo para mantener la -
temperatura de reacción por debajo de 18°C. Una vez termi-
5 nada la adición, se agita durante 2 horas más y se almacena
bajo nitrógeno seco para empleo ulterior.

Se prepara un poliuretano catiónico auto-reticu-
lable que contiene grupos aminas primarias, disolviendo -
700 partes de éter poliglicídico de bisfenol-A ("Epon -
10 1001") que tiene un peso equivalente de 492 por grupo epó-
xido en 153,7 partes de metilbutilcetona, y luego se trata
bajo reflujo durante 20 minutos para eliminar el agua con
ayuda de una trampa de decantación en la canalización de
retorno del destilado. Después de enfriamiento a 80°C, se
15 añaden 598,3 partes de 2-etilhexanol-monoureano de diiso-
cianato de 2,4-tolueno y se vuelve a calentar hasta 90-95°C,
temperatura que se mantiene durante 1 hora y luego se ca-
lienta a 120-125°C, se mantiene esta temperatura durante -
90 minutos y se comprueba que la totalidad del NGO ha reac-
20 cionado (exámen por infrarrojos).

Se enfría a 100°C y se añaden 73,8 partes de una
dicetimina que proviene de un mol de dietilendiamina y 2
moles de metilisobutilcetona ("H-1", agente de endureci-
miento de Shell Chemical Co.), y luego se añaden 93,6 par-
25 tes de dietilamina. Se calienta a 120°C, se mantiene a esta
temperatura durante 1 hora y se añaden 193 partes de éter
monohexílico de etilen-glicol.

En un recipiente agitado y separado, se combinan
1.445 partes de agua y 76 partes de ácido láctico acuoso al
13089 30 88%, y luego se introducen lentamente 1.432 partes de la

1 resina caliente anterior. Después de enfriamiento a aproximadamente 110°C, se añaden 29 partes de dilaurato de dibutil-estaño y se almacena para uso ulterior la dispersión acuosa resultante (44,4% de materia sólida).

5 Se prepara una resina catiónica para dispersión del pigmento disolviendo 500 partes de éter poliglicídico de bisfenol-A ("Epon 1001") que tiene un peso equivalente epóxido de 500 en una mezcla de 96 partes de butanol y 96 partes de éter monobutílico de etilen-glicol, calentando a 55°C con agitación e introduciendo a continuación 73,1 partes de dietilamina. Se calienta a una temperatura de 100-110°C, se mantiene a esta temperatura durante 2,75 horas y se almacena con el fin de una solubilización ulterior. Para el triturado del pigmento, se solubilizan 200 partes de esta resina en el mezclador con 36 partes de ácido láctico al 88% y 273 partes de agua desionizada. A 73,2 partes de esta resina pigmentada se añaden 4,8 partes de alcohol acetilénico (agente desespumante "Surfynol 104-A"), 72 partes de azul de ftalocianina, 162 partes de pardo de óxido de hierro y 383 g de agua desionizada, y luego se tritura la suspensión pigmentada resultante en un triturador de bolas de acero.

25 Para preparar una composición catiónica electrodepositable, pigmentada, auto-reticulable, que contiene grupos de aminas primarias, se mezclan 221 partes de esta pasta pigmentada con 839 partes de ureano catiónico (44,4% de materias sólidas) en dispersión y 2.740 partes de agua desionizada. Esta composición contiene aproximadamente 12% de materias sólidas, su pH es 5,7 y su conductividad es -

13089 30 1.165 mmhos/cm.

1 Cuando se deposita esta solución por vía catódica sobre un acero revestido de fosfato de zinc, se observa un poder de penetración "Ford" de 244,5 mm en 2 minutos a 320 voltios. Los paneles revestidos de la misma forma y cocidos durante 20 minutos a 204°C son revestidos de una película que tiene 11,4 micras de espesor, una dureza al lápiz 6H y no hay propagación de herrumbre sobre la incisión después de una exposición de 14 días a una niebla salina.

10

EJEMPLO 7

Para preparar un 2-etilhexanol-monouretano de diisocianato de 2,4-tolueno, se mezclan 1.953 partes de 2-etilhexanol a una mezcla agitada de 2.610 partes de 2,4-TDI y 200 partes de metilbutilcetona durante aproximadamente 3 horas con enfriamiento externo para mantener la temperatura de la reacción por debajo de 18°C. Una vez terminada la adición, se almacena el producto bajo nitrógeno seco para uso ulterior.

20

Para preparar un poliuretano catiónico auto-reticulable que contiene grupos de aminas libres, se disuelve primero 700 partes de "Epon 1001" (peso equivalente 492 por un grupo epóxido) en 150 partes de metilbutilcetona y se somete a reflujo durante 30 minutos a 130°C para eliminar agua con ayuda de una pieza de decantación en la canalización de retorno del destilado. Después de enfriamiento a 100°C, se añaden 598,3 partes de 2-etilhexanol-monouretano de diisocianato de 2,4-tolueno preparado anteriormente, con 10 gotas de dilaurato de dibutil-estaño.

25

13089 30

1 Se calienta a 120°C, se mantiene a esta temperatura durante aproximadamente 35 minutos y durante este -
tiempo, se introducen 143,2 partes de éter monohexílico de
5 etilen-glicol, y luego 96,1 partes de n-metil-etanolamina
y 73,8 partes de una dicetimina que proviene de un mol de
etilen-triamina y dos moles de metilisobutilcetona ("H-1"
agente de endurecimiento de Shell Chemical Co). Se mantiene
la carga a 100°C durante aproximadamente 2 horas y luego
se vierte a aproximadamente 1.400 partes del producto en
10 un recipiente agitado que contiene 831 partes de agua de-
sionizada y 72 partes de ácido láctico al 88%. Después de
enfriamiento, a 43°C, se añaden 23 partes de dilaurato de
dibutil-estaño y se diluye la mezcla para utilización ulte-
rior hasta un contenido de materias volátiles del 40% uti-
lizando 582 partes de agua desionizada.

15 Se prepara un dispersante catiónico de pigmento
calentando 746,2 partes de éter estearil-glicidílico ("Epo-
xide 45" Procter & Gamble) y 224 partes de éter monobutíli-
co de etilen-glicol a aproximadamente 50°C, y luego se añaden
20 150,2 partes de n-metil-metanolamina durante 30 minutos
con enfriamiento externo para impedir que la temperatura so-
brepase 100°C. Cuando se ha añadido toda la amina, se man-
tiene la temperatura a 100°C durante 1 hora más, y luego
se enfría y se almacena. Para preparar un vehículo de tri-
25 turación a partir de esta dispersión catiónica pigmentada,
se mezclan 200 partes de esta dispersión con 38,5 partes de
ácido láctico al 88% y 515 partes de agua desionizada. Para
preparar una pasta pigmentada, se mezclan 90 partes de este
vehículo de trituración con 4 partes de alcohol acetilénico
30 (agente de desespumante Surfynol 104-A"), 60 partes de azul

1 de ftalocianina, 140 partes de pardo de óxido de hierro y
306 partes de agua desionizada, y luego se tritura la sus-
pensión en un triturador de bolas de acero.

5 Para preparar una composición electrodeposita-
ble, catiónica, auto-reticulable, pigmentada, que contiene
grupos de aminas primarias, se mezclan 228 partes de la -
pasta indicada con 930 partes de la dispersión de resina
catiónica que contiene 40% de materias no volátiles, y lue-
go se reduce con 2.742 partes de agua desionizada. Este -
10 baño de revestimiento presenta un pH de 6,4, una conduc-
tividad de 1.510 mmhos/cm y un poder de penetración Ford
de 216 mm a 250 voltios, en dos minutos.

Las películas depositadas por vía catódica en 2
minutos a 250 voltios sobre paneles de acero que llevan un
15 revestimiento de fosfato de zinc, tiene un espesor de 10
micras después de la cocción a 204°C durante 20 minutos y
ninguna propagación de la herrumbre sobre la incisión des-
pués de exposición a una niebla salina a 38°C durante 2 se-
manas.

20 Procediendo como en los ejemplos anteriores, se
puede sustituir los diferentes ingredientes por otras ma-
terias que contienen grupos epóxidos, otros poliisocianatos
semi-bloqueados, isocianatos bloqueados, cetiminas, catali-
zadores y coadyuvantes e igualmente se pueden modificar las
25 condiciones de trabajo, obteniendo productos y resultados
equivalentes.

Por otra parte, ni que decir tiene que se pueden
aportar ciertas modificaciones a los modos de aplicación que
han sido descritos sin salir por ello del alcance del in-
13089 30 vento.

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

1ª.- Procedimiento de revestimiento electrolítico de una superficie conductora de la electricidad, que sirve de cátodo en un circuito eléctrico que comprende dicho cátodo, un ánodo y una composición acuosa electrodepositable, caracterizado porque dicha composición electrodepositable comprende: (A) una resina orgánica sintética, auto-endurecible, solubilizada por un ácido, que contienen grupos amino, grupos hidroxilos y grupos isocianatos bloqueados que son estables a la temperatura ambiente en presencia de grupos hidroxilos o amino pero son reactivos con los grupos - hidroxilos a temperaturas elevadas, y (B) una proporción catalítica de un catalizador de formación de uretano y porque la tensión aplicada en la electrodeposición es de 1-800 voltios (preferiblemente 50-500 voltios), mientras que la densidad inicial de la corriente está comprendida entre 0,1-40 A/dm², y porque después del depósito eléctrico se hace cocer el cátodo revestido a una temperatura comprendida en el intervalo de 80º a 320ºC.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, - caracterizado porque los grupos isocianatos están bloqueados por un grupo que es un radical alcohilo alifático, al-

1 coxialcohilo, alcohol ciclo-alifático o por un monoalcohol alcoholílico aromático, un hidroxil-amina terciaria o - una cetona.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª, caracterizado porque los grupos isocianatos están bloqueados por un radical alcohol alifático o un monoalcohol alcoholílico.

10 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los grupos isocianatos y los grupos hidroxilos están presentes en una relación de aproximadamente 0,5 a 2 grupos uretano latentes por grupo hidroxilo.

15 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el compuesto A que proviene del producto de reacción de un éter poliglicidílico de polifenol, una amina primaria o secundaria y un poliisocianato orgánico semi-bloqueado contiene por término medio un grupo isocianato libre.

20 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque los grupos isocianatos están bloqueados por un grupo alcohol alifático o un monoalcohol alcoholílico.

25 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque dicha composición acuosa electrodepositable comprende grupos amina neutralizados por un ácido, - una resina orgánica sintética solubilizada que contiene grupos hidroxilos y endurecible por reticulación de los grupos uretano, siendo al menos una parte de los grupos de aminas grupos amino primarios.

13089 30 8ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque la composición electrodepositable com-

1 prenda grupos amino neutralizados por un ácido, una resina
orgánica solubilizada que contiene grupos hidroxilos y en-
durecibles por reticulación de los grupos uretano, habien-
do sido formada dicha resina a partir de una resina que -
5 contiene grupos epoxídicos, habiendo reaccionado al menos
una parte de estos grupos epoxídicos con una poliamina que
contiene grupos amino primarios latentes bloqueados por -
grupos cetimino y que contiene un grupo de amina secundaria.

9ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª,
10 caracterizado porque la resina comprende (A) un producto
de adición sintético solubilizado por un ácido que es el
producto de reacción de una amina primaria o secundaria,
un derivado de poliamina que comprende al menos un grupo
amino primario latente bloqueado por un grupo cetimino y
15 un grupo amino secundario libre, y una resina que contiene
grupos epoxídicos; (B) un poliisocianato bloqueado esta-
ble a la temperatura ambiente en presencia de dicha resina
de poliamina pero reactivo con esta resina de poliamina a
temperaturas elevadas; y (C) una proporción catalítica de
20 un catalizador de formación de uretano.

10ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª,
caracterizado porque el derivado de poliamina es una dice-
timina formada a partir de un mol de dietilen-triamina y
dos moles de metilisobutilcetona.

11ª.- Procedimiento según la reivindicación 9ª,
25 caracterizado porque los componentes (A) y (B) están presen-
tes en razón de aproximadamente 0,5 a 2 grupos isocianatos
latentes por grupo hidroxilo.

12ª.- Procedimiento según la reivindicación 7ª,
30 caracterizado porque la composición electrodepositable com-

1 prenda (A) una resina sintética orgánica, auto-endurecible,
 solubilizada por un ácido que contiene grupos amina cuya -
 porción está constituida al menos por grupos amino prima-
 5 rios, grupos hidroxilos y grupos isocianatos bloqueados que
 son estables a la temperatura ambiente en presencia de gru-
 pos hidroxilo o amino pero reaccionan con los grupos hidro-
 xilo a una temperatura elevada y, (B) una proporción cata-
 lítica de un catalizador de formación de uretano.

10 13ª.- "PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO ELECTROLI-
 TICO DE UNA SUPERFICIE CONDUCTORA DE LA ELECTRICIDAD".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
 tecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve hojas ec-
 critas a máquina por una sola cara.

15

Madrid, 27.AGO.1979

P.A.

Albano de Elizalde
 For Fedel.



20

25

C C F

13089

30