

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

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

ES

11

21

22

NUMERO

483.678

FECHA DE PRESENTACION

27 Agosto 1979

A3

483.678

PATENTE DE INTRODUCCION

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 08G 18/s 8 // e 25 D 13/06
54 TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO DE REPARACION DE UNA RESINA ELECTRODEPOSITABLE" <b>CADUCADO</b>	
56 PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Basada en la patente de Francia N.º 215833, pres. 27-10-1972	
71 SOLICITANTE (ES) IVANOW S.A. (COT) 357/sc/CK (P. 78) div.	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Apartado de Correos 7072, Barcelona	
72 INVENTOR (ES)	
73 TITULAR (ES)	
74 REPRESENTANTE DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-72.673)	

1                   La electrodeposición, considerada como un procedimiento de aplicación de un revestimiento, implica el depósito de una materia formadora de película o filmógena bajo el efecto de un potencial eléctrico y este procedimiento ha alcanzado cada vez más amplitud en la industria. Paralelamente a la utilización más frecuente de procedimientos de este tipo, los investigadores han elaborado diversas composiciones que aseguran revestimientos más o menos satisfactorios después de dicha aplicación. Sin embargo, la mayor parte de las técnicas usuales de revestimiento no producen revestimientos utilizables en la industria y la electrodeposición de numerosas materias de revestimiento, incluso cuando es eficaz en todas las demás consideraciones, presenta frecuentemente numerosos inconvenientes tales como un revestimiento no uniforme y una capacidad de "proyección" 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 obtenidos presentan frecuentemente deficiencias de ciertas propiedades que son sin embargo esenciales para ciertas aplicaciones a las que conviene por otro lado la electrodeposición. En particular, es difícil conseguir ciertas propiedades tales como la resistencia a la corrosión y la resistencia a los álcalis cuando se utilizan resinas de empleo corriente en electrodeposición; por otra parte, numerosos revestimientos electrodepositados están sometidos a alteraciones de color o a manchado en razón de cambios químicos asociados a los fenómenos electrolíticos sobre los electrodos y a las materias resinosas que se emplean ordinariamente. Así ocurre particularmente con los vehículos resinosos

5

10

15

20

25

13089 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 resisten-  
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.

La presencia de los grupos de aminas primarias -  
en una resina electrodepositable neutralizada por un ácido  
y solubilizada por grupos de aminas proporcionan numerosas  
5 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-  
10 miento más rápido y más completo.

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-  
15 xídica.

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 -  
20 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-  
liglicidílicos 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  
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-butyl-fenil)  
2,2-propano, bis(2-hidroxinaftil)metano, 1,5-dihidroxinaf-  
5 tileno y similares. En numerosos casos, se recomienda uti-  
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 diglicidíli-  
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 poliglicidi-  
dílico. Preferiblemente, el éter poliglicidílico de un po-  
lifenol que contiene grupos hidroxilo libres además de los  
grupos epóxido.

15 Cuando se pueden utilizar los éteres poliglicidi-  
dílicos 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 movolaca o de resinas poli-

1 fenólicas análogas.

Igualmente convienen éteres poliglicídicos 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 poliglicídicos de ácidos policarboxílicos que se preparan haciendo reaccionar epiclorhidrina o un compuesto epoxidado análogo con un ácido policarboxílico alifático o aromá-  
10 tico, 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,  
15 20 por ejemplo con oxígeno en presencia de catalizadores seleccionados, con ácidos hiperbenzoicos, con monoacetato de acetataldehído 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  
13089 30 (patente de EE.UU. Nº 3.450.711); compuestos N,N'-diglici-

1       díficos 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-alcohilénicos, 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 de-  
be 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 alcohileno. Entre los óxidos de  
25 alcohileno 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-  
13089 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, polioxihexamátien-  
-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, decí-  
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 metiletiletona, 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 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.

10

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, dipropilamina, dibutilamina, metilbutilamina y similares.

20

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 resinas.

30

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 poliglicídicos 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-  
30 dor de 100°C.

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-  
tos bloqueados anteriormente introducidos. En todos los -  
10 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 carácter catiónico,  
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 formar  
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 deseada.  
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 puede 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  
13089 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 polí-  
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 dialcoholaminas 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-  
fiere hacer más flexible la molécula o someterla a una mo-  
20 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 intervien-  
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.

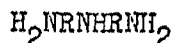
1 se produce en el momento de la mezcla entre la amina y la  
materia que contiene los grupos epoxídicos y dicha reac-  
ción puede ser exotérmica. Eventualmente, se puede calen-  
tar la mezcla de reacción a una temperatura moderada, es  
5 decir de 50 a 150°C, aunque se puede utilizar una tempera-  
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 -  
catiónico, 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.

25 Los derivados cetimínicos de poliaminas que se  
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-

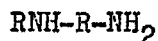
1 mula:



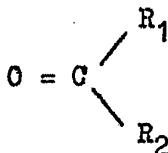
en la que R es un grupo alifático difuncional que contiene aproximadamente 2 a 48 átomos de carbono. En una poliamina, R puede representar radicales idénticos o diferentes. El grupo R puede llevar igualmente grupos inertes o no interferentes.

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:

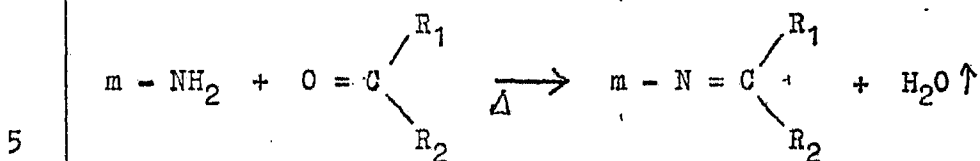


Los grupos amino primarios en las poliaminas se convierten en cetimina por reacción con las cetonas. Las cetonas pueden estar representadas por la fórmula:



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 mencio-  
 nará la acetona, la metiletilcetona, la dietilcetona, la  
 metilpropilcetona, la metilisopropilcetona, la metil-n-  
 -butilcetona, la metilisobutil-cetona, etilisopropilcetona,  
 10 la ciclohexanona, la ciclopentanona, la acetofenona y si-  
 milares. Sobre todo se prefiere la acetona, la metiletil-  
 cetona y la metilisobutilcetona.

Se ha dicho ya que la cetimina que contiene gru-  
 pos amino secundarios puede hacerse reaccionar con la resi-  
 15 na electrodepositable de base en cualquier estado durante  
 el cual los grupos epoxídicos libres permanecen en la mo-  
 lécula.

La reacción de la amina con la materia que con-  
 tiene los grupos epoxídicos se produce por mezcla de dos  
 20 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. -  
 25 En todos los casos, se recomienda elevar la temperatura al  
 menos ligeramente durante un tiempo suficiente para asegu-  
 rar una reacción completa.

Después de la reacción, no se debe exponer la re-  
 sina 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 el 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.

13089 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-  
25 sión molecular se sitúa en alguna parte entre una suspensión co-  
loidial 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/dm<sup>2</sup> 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 trituración a partir de 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 trituración 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 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 enfriand- 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 introducen en 517 partes del isocianato parcialmente blo-

1 queado descrito anteriormente y se añaden 5 gotas de dilau-  
rato de dibutil-estaño como catalizador. Se calienta la -  
carga a aproximadamente 100°C y se mantiene esta tempera-  
tura hasta ausencia de grupos isocianatos libres, que se  
5 determinan por exámen por rayos infrarrojos. Esta opera-  
ción 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-reticu-  
lable así obtenida.

Se combinan 28 partes de esta resina que tiene  
una concentración de materia sólida del 73,5% con 0,4 par-  
tes de dilaurato de dibutil-estaño, se añaden luego 1,5  
15 partes de ácido acético glacial y finalmente aproximadamen-  
te 370 partes de agua desionizada. Se utiliza esta disper-  
sión de resina que contiene aproximadamente 5% de sustan-  
cias no volátiles y cuyo pH es de 4,5, para electrodeposi-  
ción sobre un cátodo de acero que lleva un revestimiento de  
20 fosfato de zinc, durante 90 segundos a 300 voltios, y se ob-  
tiene 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 diisocia-  
nato 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 temperatura 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 metilisobutilcetona con agitación y calentamiento. Se enfría a 75°C y se añade lentamente durante 1 hora 411,3 partes de la  
10 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 mantiene 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 enfriamiento a 180°C, se añaden 146,2 partes de dietilamina (equivalente 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 partes 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 electrodeposición resultante presenta un pH de 5,9 y una conductividad  
25 de 1.300 mmhós/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 obtiene una película dura y lisa que tiene 12,7 micras de espesor.

1

EJEMPLO 3

5

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

13089 30

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

1 de hierro en 9,63 partes de un tensioactivo catiónico -  
("Aerosol C-61", 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.

1 retano catiónica auto-reticulable, disolviendo primero -  
632,4 partes de éter poliglicídico de bisfenol-A ("Epon  
5 1001") que posee un peso equivalente de 526 por grupo epó-  
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-  
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. Cuando  
se calienta a 120°C durante 1 hora, se observa que ha  
reaccionado la totalidad del NGO, 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-  
metílico 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 NGO, como se comprueba por un exámen por infrarro-  
jos.

A 487 partes del uretano catiónico anterior, se  
añaden 43 partes de plastificante reactivo indicado y 38  
13089 30 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  
con 3.465 partes de agua desionizada. La composición elec-  
5 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 espe-  
sor y una dureza al lápiz 3H. Cuando se hace una incisión  
15 en el revestimiento y se coloca en una cámara de niebla sa-  
lina a 38°C durante 14 horas, no se observa más que poca o  
nada de propagación de herrumbre al emplazamiento de la in-  
cisión.

20 EJEMPLO 5

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

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

1 dicetamina 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 cetamina 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-monouretano  
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  
etilen-glicol, 134 partes del plastificante catiónico des-  
10 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 aminos 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-monouretano 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 NCO ha reac-  
20 cionado (examen 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 poliglicídilico 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.

15 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 -

25 1.165 mmhos/cm.

1 Cuando se desposita 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

15

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

25

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.

13089 30

1                    Se calienta a 120°C, se mantiene a esta tempera-  
tura durante aproximadamente 35 minutos y durante este -  
tiempo, se introducen 143,2 partes de éter monohexílico de  
etilen-glicol, y luego 96,1 partes de n-metil-etanolamina  
5 y 73,8 partes de una dicetamina 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 des-  
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 monobutili-  
co de etilen-glicol a aproximadamente 50°C, y luego se aña-  
den 150,2 partes de n-metil-metanolamina durante 30 minutos  
20 con enfriamiento externo para impedir que la temperatura se  
supere 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 suspensión en un triturador de bolas de acero.

5 Para preparar una composición electrodepositable, 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 luego se reduce con 2.742 partes de agua desionizada. Este  
10 baño de revestimiento presenta un pH de 6,4, una conductividad de 1.510 mmhos/cm y un poder de penetración Ford de 216 mm a 250 voltios, en dos minutos.

15 Las películas depositadas por vía catódica en 2 minutos a 250 voltios sobre paneles de acero que llevan un 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 después de exposición a una niebla salina a 38°C durante 2 semanas.

20 Procediendo como en los ejemplos anteriores, se puede sustituir los diferentes ingredientes por otras materias que contienen grupos epóxidos, otros poliisocianatos semi-bloqueados, isocianatos bloqueados, cetiminas, catalizadores 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 invento.

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 1ª.- Procedimiento de preparación de una resina electrodepositable, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar (A) una resina orgánica que contiene grupos epoxídicos con (B) una amina primaria o secundaria y a continuación hacer reaccionar el producto resultante con (C) un poliisocianato orgánico semibloqueado que contiene por término medio aproximadamente un grupo isocianato libre, siendo estables dichos grupos isocianatos bloqueados a la temperatura ambiente en presencia de dicho producto pero siendo reactivos con los grupos hidroxilos a temperatura elevada.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque consiste en hacer reaccionar (A) una resina epoxídica que contiene grupos hidroxilos con (B) un poliisocianato orgánico semi-bloqueado que contiene por término medio aproximadamente un grupo isocianato libre, siendo estables dichos grupos isocianatos bloqueados a la temperatura ambiente en presencia de dicho producto pero siendo reactivos con los grupos hidroxilos a temperaturas elevadas y hacer reaccionar a continuación el producto resultante que contienen los grupos epoxídicos con (C) una

25

30 amina primaria o secundaria.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, en el que se prepara una resina solubilizable por un ácido que contiene grupos amina y grupos hidroxilos, endurecibles por reticulación del grupo uretano, proviniendo dicha resina de una resina que tiene grupos epoxídicos, caracterizado porque se hacen reaccionar al menos una parte de los grupos epoxídicos con un derivado de poliamina que comprende grupos amino primarios bloqueados por grupos cetilmino y que contiene un grupo de amina secundaria.

4ª.- PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE UNA RESINA ELECTRODEPOSITADA.

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

Esta Memoria consta de treinta y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27.AGO.1979

P.A.

Fernando de Elaburo  
Por Poder.

20

25

30

089