



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 280 832**

(51) Int. Cl.:
C09D 5/44 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **03792207 .7**

(86) Fecha de presentación : **17.07.2003**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1525272**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **27.04.2005**

(54) Título: **Utilización de compuestos de bismuto como bactericidas en lacas acuosas de deposición electroforética.**

(30) Prioridad: **08.08.2002 DE 102 36 347**

(73) Titular/es: **BASF Coatings AG.**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2007

(72) Inventor/es: **Grosse-Brinkhaus, Karl-Heinz;**
Ott, Günther;
Reuter, Hardy y
Koebbert, Hans-Otto

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2007

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Utilización de compuestos de bismuto como bactericidas en lacas acuosas de deposición electroforética.

5 La presente invención se refiere a la utilización de compuestos de bismuto como bactericidas en lacas de inmersión electroforética acuosas.

10 En los productos de revestimiento acuosos, y también en los componentes acuosos utilizados para la producción de estos productos de revestimiento, por ejemplo dispersiones de ligantes y pastas de pigmento entre otros, es deseable el menor contenido posible de disolventes, principalmente debido a aspectos medioambientales. Sin embargo, además del objetivo deseado, que consiste en una menor carga para el medio ambiente, la reducción del contenido en disolventes también provoca problemas. Por ejemplo aumentando el problema de que estos sistemas acuosos sean atacados por bacterias y/u hongos (véase Wolfgang Siegert en Farbe + Lack, año 99, cuaderno 1, 1992, páginas 37 a 39).

15 En el campo de las lacas de inmersión electroforética, por ejemplo, también es un serio problema el ataque por bacterias y/u hongos a los tanques que contienen la laca de inmersión electroforética. También provoca problemas el ataque por bacterias y/u hongos al resto de los componentes utilizados en el proceso de lacado por inmersión electroforética, por ejemplo al producto de ultrafiltración, al producto de recirculación, al anolito, al producto de compensación, etc. Debido a ello se pueden generar los problemas más diversos, por ejemplo defectos superficiales en la película de laca precipitada, mala nivelación y coagulación de la laca de inmersión electroforética.

20 Por esta razón se toman diversas medidas para aumentar la resistencia a las bacterias de las lacas de inmersión electroforética. Sin embargo, en este contexto se plantea el problema de que conseguir el efecto bactericida o fungicida deseado no debe influir negativamente en las demás propiedades de las lacas de inmersión electroforética.

25 Por ejemplo, para aumentar la resistencia a las bacterias se puede sustituir el ácido láctico habitualmente utilizado para neutralizar el ligante por ácidos menos biodegradables, por ejemplo ácido acético, ácido fórmico o ácidos inorgánicos. Sin embargo, con frecuencia este cambio de ácido no es suficiente para eliminar los problemas provocados por ataques de bacterias u hongos.

30 También se pueden añadir a las lacas de inmersión electroforética aditivos biocidas, por ejemplo formaldehído o isotiazolinona (véase la conferencia de Siegfried Kuhpal, "Mikrobielle Probleme in der Elektrottauchlackierung (ETL)", ADVANCES IN COATINGS, 2º simposio, 7 a 9 de noviembre de 1995, "Gebindekonservierung - im Spannungsfeld Mensch-Umwelt-Technik"). También existe la posibilidad de incorporar estructuras bactericidas a los ligantes utilizados. Sin embargo, modificar los ligantes para lograr un efecto bactericida o fungicida también puede influir negativamente en otras propiedades de las lacas de inmersión electroforética, al igual que la adición de aditivos biocidas. Además, por ejemplo, se puede producir fácilmente un ataque de la laca de inmersión electroforética por bacterias u hongos resistentes frente a los ligantes modificados. En ese caso, la adaptación necesaria de los ligantes a estas nuevas bacterias u hongos implica mucho tiempo y gasto.

40 La patente EP-A 0 925 334 da a conocer la adición de plata o de iones plata como bactericida a lacas de inmersión electroforética. Sin embargo, con este procedimiento se pueden producir precipitaciones coloidales de plata, que influyen negativamente a su vez en la estabilidad de los ligantes y/o de las lacas de inmersión electroforética.

45 En la patente EP 0 509 437 B1 se da a conocer la utilización de compuestos de bismuto o de circonio junto con carboxilatos de dialquilestano para mejorar la protección anticorrosión. En este documento no se da indicación alguna sobre efectos bactericidas.

50 La patente EP 0 642 558 B1 describe ligantes de laca catiónicas catalizadas que contienen sales de bismuto de ácido láctico y/o de ácido dimetilolpropiónico. En dicha patente no se da indicación alguna sobre efectos bactericidas.

55 La solicitud de patente europea EP 0 690 106 A1 da a conocer composiciones que contienen compuestos de bismuto solubles en agua y que son adecuadas como catalizadores para el endurecimiento de las ETLs. Contienen un aducto epóxido-amina en una cantidad tal que la proporción entre la cantidad de átomos de bismuto y la cantidad de grupos beta-hidroxiamina del aducto epóxido-amina oscila entre 1:10 y 10:1. El ácido utilizado para la preparación de los compuestos de bismuto se emplea en una cantidad tal que por cada mol de bismuto hay entre 0,1 y menos de 2 moles de protones disociables. En los ejemplos se utiliza exclusivamente una sal de bismuto de ácido dimetilolpropiónico. No se da ninguna indicación sobre efectos bactericidas.

60 La patente US 6,156,823 da a conocer la preparación de un catalizador metálico (trioxido de bismuto) para la reacción de reticulación en una laca de inmersión electroforética, el cual presenta una actividad catalítica aceptable, es ecológicamente aceptable, es fácilmente dispersable en una laca de inmersión electroforética y no requiere ningún catalizador metálico adicional para ser activo. En dicha patente no se da ninguna indicación sobre efectos bactericidas.

65 La patente US 5,972,189 da a conocer composiciones precipitables eléctricamente que contienen (entre otros componentes) diorganoditiocarbamato de bismuto, presentando tiempos de respuesta aceptables en la reacción de endurecimiento sin que ello implique una pérdida de las propiedades de la película o de su aspecto, y que preferentemente no contienen ningún catalizador de estaño o plomo. En este contexto se describe el efecto catalítico del diorganodi-

ES 2 280 832 T3

tiocarbamato de bismuto para la reacción de reticulación. En dicha patente no se da ninguna indicación sobre efectos bactericidas.

La patente US 6,124,380 da a conocer la preparación de catalizadores que pueden ser utilizados para el endurecimiento de isocianatos bloqueados e isotiocianatos a bajas temperaturas. En esta reacción de reticulación se pueden utilizar diferentes catalizadores. En este contexto también se menciona la utilización de compuestos de bismuto como posibles catalizadores. No se da ninguna indicación con respecto al efecto bactericida.

La patente alemana DE 43 30 002 C1 da a conocer la utilización de sales de bismuto de ácidos carboxílicos orgánicos como catalizadores para una laca de inmersión electroforética, cuyo empleo permite un procedimiento simplificado de producción un lacado de protección anticorrosiva mediante inmersión electroforética. No se utiliza ningún catalizador adicional junto con los compuestos de bismuto. Por lo demás, en este caso también faltan indicaciones detalladas sobre un efecto bactericida de los compuestos de bismuto.

La patente US 6,333,367 B1 describe la preparación de una laca de inmersión electroforética precipitable catiónicamente que contiene, entre otros, un componente de bismuto que presenta buena estabilidad en el baño y produce un revestimiento con buenas propiedades en lo que respecta a la resistencia a la corrosión, la resistencia a la intemperie y el aspecto. En dicha patente no se da indicación alguna sobre un efecto bactericida del componente de bismuto.

La patente JP 2000290542 A describe la preparación de una laca de inmersión electroforética que presenta suficiente capacidad de endurecimiento sin necesidad de utilizar plomo o estaño y que al mismo tiempo produce una película con una buena resistencia a la corrosión y a la intemperie. Para ello se utilizan composiciones que contienen, entre otros, un compuesto seleccionado de entre silicomolibdato de bismuto, hidróxido de bismuto y compuestos de circonio. En dicha patente no se da indicación alguna sobre un efecto bactericida del componente de bismuto.

En la solicitud de patente alemana DE 44 34 593 A1 se describe la utilización de sales de bismuto de ácidos carboxílicos orgánicos en una laca de inmersión electroforética que, en combinación con un tratamiento previo libre de níquel y/o cromo, hace posible un lacado protector contra la corrosión en el que se evitan en gran medida los componentes tóxicos. En dicha de patente no se da ninguna indicación sobre efectos bactericidas.

El objetivo de la presente invención consiste en descubrir lacas de inmersión electroforética (ETL) que presenten resistencia a las bacterias sin que ello influya negativamente en otras propiedades tales como la estabilidad y el tamaño de partícula de la dispersión de ligante o la calidad superficial de las lacas de inmersión electroforética precipitadas.

En vista del estado actual de la técnica y teniendo en cuenta los numerosos bactericidas y fungicidas conocidos, resultó sorprendente y no previsible por los especialistas que el objetivo que servía de base a la invención se pudiera resolver con ayuda de las lacas de inmersión electroforética según la invención.

Sobre todo sorprendió que las ETL según la invención se pudieran preparar fácilmente, fueran estables al almacenamiento, presentaran un tamaño de partícula óptimo de los componentes dispersados, fueran fácilmente filtrables y especialmente resistentes frente al ataque por microorganismos. Se podían precipitar electroforéticamente con facilidad y sin problemas sobre sustratos conductores eléctricos. Los lacados de inmersión electroforética resultantes tenían una buena nivelación, estaban libres de defectos superficiales y picaduras y ofrecían una excelente protección anticorrosión y frente a los golpes. Además, las capas de las ETL según la invención no endurecidas o endurecidas sólo parcialmente se podían sobrelacar húmedo-sobre-húmedo sin problemas y sin defectos con materiales de revestimiento acuosos, por ejemplo imprimaciones acuosas o materiales de carga acuosos, y después ser ahornadas junto con éstos.

Por consiguiente, la invención consiste en la utilización en lacas de inmersión electroforética de como mínimo un compuesto de bismuto, seleccionado preferentemente de entre el grupo de los carboxilatos de bismuto, para aumentar la resistencia de las lacas de inmersión electroforética frente a ataques por microorganismos, o en la utilización de un compuesto de bismuto, seleccionado preferentemente de entre el grupo de los carboxilatos de bismuto, como bactericida para lacas de inmersión electroforética (ETL).

Se logran efectos especialmente ventajosos cuando en las lacas de inmersión electroforética se emplean carboxilatos de bismuto que se forman a partir de ácidos carboxílicos seleccionados de entre el grupo de los ácidos carboxílicos alifáticos, preferentemente de entre aquellos que no contienen ningún otro grupo funcional aparte del ácido carboxílico, y los ácidos carboxílicos aromáticos.

En dicha utilización, los carboxilatos de bismuto se emplean preferentemente en una cantidad de entre el 0,05 y el 4% en peso con respecto al contenido de sólidos de la laca de inmersión electroforética.

La presente invención también incluye un procedimiento para la producción de lacas de inmersión electroforética con mayor resistencia frente a ataques por microorganismos, caracterizado porque se añade un compuesto de bismuto, seleccionado preferentemente de entre el grupo de los carboxilatos de bismuto, a una laca de inmersión electroforética convencional.

ES 2 280 832 T3

Las ETL según la invención presentan preferentemente un contenido en sólidos del 5 al 50% en peso, preferentemente del 5 al 35% en peso. En este contexto, por el concepto "contenido de sólidos" se ha de entender la proporción de una ETL que forma el lacado de inmersión electroforética producido con ella. Las ETL según la invención contienen como mínimo un ligante (A).

Los ligantes (A) pueden ser autorreticulables y/o reticulables por reticulación externa.

Los ligantes (A) autorreticulables contienen grupos funcionales reactivos que pueden experimentar reacciones de reticulación térmica consigo mismos y/o con grupos funcionales reactivos complementarios presentes en los ligantes (A) autorreticulables.

Los ligantes (A) reticulables por reticulación externa contienen grupos funcionales reactivos que pueden experimentar reacciones de reticulación térmica con grupos funcionales reactivos complementarios presentes en reticulantes (B).

Preferentemente se utiliza como mínimo un ligante (A) reticulable por reticulación externa en combinación con como mínimo un reticulante (B).

El ligante (A) contiene grupos catiónicos y/o aniónicos potenciales. En las lacas de inmersión electroforética precipitables catódicamente (CTL) se utilizan ligantes (A) de este tipo.

Grupos catiónicos potenciales adecuados, que se pueden transformar en cationes mediante agentes de neutralización y/o agentes de cuaternización, son, por ejemplo, grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos sulfuro secundarios o grupos fosfina terciarios, principalmente grupos amino terciarios o grupos sulfuro secundarios.

Grupos catiónicos adecuados son, por ejemplo, grupos amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios o grupos fosfonio cuaternarios, preferentemente grupos amonio cuaternarios o grupos sulfonio terciarios, en particular grupos amonio cuaternarios.

Agentes de neutralización adecuados para los grupos catiónicos potenciales son, por ejemplo, ácidos inorgánicos y orgánicos, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácidos sulfónicos como ácido amidosulfónico o metanosulfónico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido dimetilolpropiónico o ácido cítrico, principalmente ácido fórmico, ácido acético o ácido láctico.

Los documentos de patente EP 0 082 291 A1, EP 0 234 395 A1, EP 0 227 975 A1, EP 0 178 531 A1, EP 0 333 327, EP 0 310 971 A1, EP 0 456 270 A1, US 3,922,253 A, EP 0 261 385 A 1, EP 0 245 786 A1, EP 0 414 199 A1, EP 0 476 514 A1, EP 0 817 684 A1, EP 0 639 660 A1, EP 0 595 186 A1, DE 41 26 476 A1, WO 98/33835, DE 33 00 570 A1, DE 37 38 220 A1, DE 35 18 732 A1 o DE 196 18 379 A1 dan a conocer ejemplos de ligantes (A) adecuados para lacas de inmersión electroforética precipitables catódicamente (CTL). Preferentemente se trata de resinas (A) que contienen grupos amino o amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios y/o grupos sulfonio terciarios, con índices amina preferentes entre 20 y 250 mg KOH/g y un peso molecular promedio en peso preferente entre 300 y 10.000 dalton. En particular se utilizan resinas de amino-(met)acrilato, resinas de amina-epóxido, resinas de amina-epóxido con enlaces dobles terminales, resinas de amina-epóxido con grupos hidroxilo primarios y/o secundarios, resinas de amina-poliuretano, resinas de polibutadieno con contenido en grupos amino o productos de reacción de resina epóxido - dióxido de carbono - amina modificados.

Grupos aniónicos potenciales adecuados, que se pueden transformar en aniones mediante agentes de neutralización, son, por ejemplo, grupos ácido carboxílico, ácidos sulfónico o ácido fosfónico, principalmente grupos ácido carboxílico.

Ejemplos de grupos aniónicos potenciales son grupos carboxilato, sulfonato o fosfonato, principalmente grupos carboxilato.

Agentes de neutralización para los grupos aniónicos potenciales son, por ejemplo, amoníaco, sales amónicas como carbonato de amonio o bicarbonato de amonio, y también aminas, por ejemplo trimetilamina, trietilamina, tributilamina, dimetilnilina, dietilnilina, trifetilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, metildietanolamina, trietanilamina y similares.

La solicitud de patente alemana DE 28 24 418 A1 da a conocer ejemplos de ligantes (A) adecuados para lacas de inmersión electroforética precipitables anódicamente (ATL). Preferentemente, éstos consisten en poliésteres, ésteres de resina epóxido, poli(met)acrilatos, aceites de maleatos o aceites de polibutadieno, con un peso molecular promedio en peso de 300 a 10.000 dalton y un índice de acidez de 35 a 300 mg KOH/g.

En general, la cantidad de agentes de neutralización se elige de tal modo que se neutralicen de 1 a 100 equivalentes, preferentemente de 30 a 90 equivalentes, de los grupos catiónicos potenciales o aniónicos potenciales de un ligante (A).

ES 2 280 832 T3

Grupos funcionales reactivos adecuados son, por ejemplo, grupos hidroxilo, grupos tiol y grupos amino primarios y secundarios, en particular grupos hidroxilo.

5 Grupos funcionales reactivos complementarios adecuados son, por ejemplo, grupos isocianato bloqueados, grupos hidroximetileno y alcoximetileno, preferentemente grupos metoximetileno y butoximetileno, en particular grupos metoximetileno. Preferiblemente se utilizan grupos isocianato bloqueados. Agentes de bloqueo adecuados son, por ejemplo, los descritos más abajo.

Como ETLs se utilizan preferentemente CTLs.

10

La cantidad de los ligantes (A) anteriormente descritos presente en las ETLs según la invención se rige principalmente por su solubilidad y dispersabilidad en medio acuoso y por su funcionalidad con respecto a las reacciones de reticulación, consigo mismos o con los componentes (B), y, en consecuencia, los especialistas pueden determinarlo fácilmente basándose en sus conocimientos técnicos generales, dado el caso recurriendo a sencillos ensayos preliminares.

15

Como reticulantes (B) entran en consideración todos los reticulantes habituales y conocidos que contienen grupos funcionales reactivos complementarios adecuados. Preferentemente, los reticulantes (B) se seleccionan de entre el grupo consistente en poliisocianatos bloqueados, resinas melamina-formaldehído, tris(alcoxicarbonilamino)triazinas y poliepóxidos. Preferiblemente, los reticulantes (B) se seleccionan de entre el grupo consistente en poliisocianatos bloqueados y resinas melamina-formaldehído de alta reactividad. De forma especialmente preferente se utilizan poliisocianatos bloqueados.

20

Los poliisocianatos bloqueados (B) se preparan a partir de los poliisocianatos de laca habituales y conocidos, con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática.

25

Preferentemente se utilizan poliisocianatos de laca con 2 a 5 grupos isocianato por molécula y con viscosidades de 100 a 10.000, preferentemente de 100 a 5.000 y en particular de 100 a 2.000 mPas (a 23°C). Además, los poliisocianatos de laca pueden estar modificados de forma hidrófila o hidrófoba del modo habitual y conocido.

30

Por ejemplo, en "Methoden der organischen Chemie" Houben-Weyl, tomo 14/2, 4ª edición, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, páginas 61 a 70, y en la publicación de W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, tomo 562, páginas 75 a 136, se describen ejemplos de poliisocianatos de laca adecuados.

35

Poliisocianatos de laca adecuados son, por ejemplo, poliisocianatos que presentan grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminoxadiazindiona, uretano, urea, carbodiimida y/o uretdiona y que se pueden obtener a partir de los diisocianatos habituales y conocidos. Preferentemente, como diisocianatos se utilizan diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, 2-isocianatopropilciclohexil-isocianato, dicitlohexilmetano-2,4'-diisocianato, dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (BIC), diisocianatos derivados de ácidos grasos diméricos, 1,8-diisocianato-4-isocianatometilheptano, 1,7-diisocianato-4-isocianatometilheptano, 1-isocianato-2-(3-isocianatopropil)ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-toluidiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato, diisocianato de naftaleno o mezclas de estos poliisocianatos.

40

Como ejemplos de agentes de bloqueo adecuados para la preparación de los poliisocianatos bloqueados (B) se mencionan:

45

i) fenoles como fenol, cresol, xilenol, nitrofenol, clorofenol, etilfenol, t-butilfenol, ácido hidroxibenzoico, ésteres de este ácido o 2,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno;

50

ii) lactamas como ϵ -caprolactama, δ -valerolactama, γ -butirolactama o β -propiolactama;

iii) compuestos metilénicos activos como malonato de dietilo, malonato de dimetilo, acetoacetato de etilo o de metilo o acetilacetona;

55

iv) alcoholes como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol t-amílico, alcohol láurico, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, propilenglicol monometil éter, metoximetanol, ácido glicólico, ésteres de ácido glicólico, ácido láctico, ésteres de ácido láctico, metilolurea, metilolmelamina, alcohol diacetílico, etilenclorhidrina, etilenclorhidrina, 1,3-dicloro-2-propanol, 1,4-ciclohexildimetanol o acetocianhidrina;

60

v) mercaptanos como butilmercaptano, hexilmercaptano, t-butilmercaptano, t-dodecilmercaptano, 2-mercapto-benzotiazol, tiofenol, metiltiofenol o etiltiofenol;

65

vi) amidas de ácido como acetanilida, acetoanisidinamida, acrilamida, metacrilamida, acetamida, estearamida o benzamida;

ES 2 280 832 T3

- vii) imidas como succinimida, ftalimida o maleimida;
- viii) aminas como difenilamina, fenil naftil amina, xilidina, N-fenilxilidina, carbazol, anilina, naftilamina, butilamina, dibutilamina o butil fenil amina;
- ix) imidazoles como imidazol o 2-etilimidazol;
- x) ureas como urea, tiourea, etilenurea, etilentiourea o 1,3-difenilurea;
- xi) carbamatos como N-fenilcarbamato de fenilo o 2-oxazolidona;
- xii) iminas como etilenimina;
- xiii) oximas como acetoxima, formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, metil etil cetoxima, diisobutylcetoxima, diacetilmonoxima, benzofenonoxima o clorohexanoxima;
- xiv) sales de ácido sulfuroso como bisulfito de sodio o bisulfito de potasio;
- xv) ésteres del ácido hidroxámico como bencil metacril hidroxamato (BMH) o alil metacril hidroxamato; o
- xvi) pirazoles sustituidos, imidazoles o triazoles; y también
- xvii) mezclas de estos agentes de bloqueo.

La cantidad de los reticulantes (B) anteriormente descritos presente en las ETLs según la invención se rige principalmente por su funcionalidad con respecto a las reacciones de reticulación con los componentes (A) y, en consecuencia, los especialistas pueden determinar dicho contenido basándose en sus conocimientos técnicos generales, dado el caso recurriendo a sencillos ensayos preliminares.

De acuerdo con la invención, las ETLs contienen como mínimo un compuesto de bismuto (C).

Preferentemente se utilizan carboxilatos de bismuto.

Los carboxilatos de bismuto a utilizar se forman preferentemente a partir de ácidos carboxílicos seleccionados de entre el grupo de los ácidos carboxílicos alifáticos, preferentemente de entre aquellos que no presentan ningún grupo funcional aparte de ácido carboxílico, y los ácidos carboxílicos aromáticos.

Un compuesto de bismuto preferente es el etilhexanoato de bismuto. Por ejemplo la firma King Industries lo vende en forma de solución bajo la denominación K-Kat 348.

Otro compuesto de bismuto (C) preferente es el subsalicilato de bismuto insoluble en agua de fórmula aditiva $C_7H_5O_4Bi$. Éste presenta un contenido en bismuto del 56 al 60% en peso. El subsalicilato de bismuto (C) es un compuesto habitual en el mercado, vendido por ejemplo por la firma MCP HEK GmbH, Lübeck.

Las ETLs según la invención contienen preferentemente entre un 0,05 y un 4, en especial entre un 0,1 y un 3,5 y en particular entre un 0,15 y un 3% en peso de compuestos de bismuto (C), con respecto a su contenido de sólidos.

Una ventaja de las ETLs según la invención consiste en que los diferentes compuestos de bismuto posibles a utilizar según la invención se pueden incorporar tanto en forma sólida como en forma líquida (disueltos y/o dispersos) en un ligante o dispersión de ligante y/o en una resina de molienda o en una dispersión de resina de molienda.

Además, las ETLs según la invención también pueden contener como mínimo un aditivo (D) habitual y conocido seleccionado de entre el grupo consistente en catalizadores diferentes del compuesto de bismuto (C); pigmentos; aditivos anticaraterización; alcoholes polivinílicos; diluyentes reactivos endurecibles térmicamente; colorantes solubles en dispersión molecular; productos fotoprotectores como absorbentes UV y captadores de radicales reversibles (HALS); antioxidantes; disolventes de bajo y alto punto de ebullición ("largos"); agentes de desgasificación; humectantes; emulsionantes; aditivos de deslizamiento (*slip*); inhibidores de polimerización; iniciadores radicales termolábiles; agentes adhesivos; agentes de nivelación; agentes auxiliares filmógenos; productos de apresto ignífugo; inhibidores de corrosión; agentes auxiliares de escurrimiento; ceras; secantes; biocidas y agentes de mateado, en cantidades eficaces.

En el manual "Lackadditive" de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, en D. Stoye y W. Freitag (editores) "Paints, Coatings and Solvents", segunda edición completamente revisada, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, "14.9. Solvent Groups", páginas 327 a 373, se describen otros ejemplos de aditivos (D) adecuados.

Preferentemente, como aditivos (D) se utilizan pigmentos. Preferentemente, los pigmentos (D) se seleccionan de entre el grupo consistente en pigmentos orgánicos e inorgánicos de coloración, de efecto decorativo, conductores eléctricos, protectores magnéticos, fluorescentes, de carga e inhibidores de corrosión.

Las ETLs según la invención se preparan mezclando y homogeneizando los componentes anteriormente descritos con ayuda de los procedimientos y dispositivos de mezcla habituales y conocidos, por ejemplo recipientes de agitación, molinos agitadores, extrusoras, amasadoras, ultraturrax, aparatos de disolución en línea, mezcladoras estáticas, micromezcladoras, aparatos de dispersión de coronas dentadas, boquillas de descarga de presión y/o microfluidizadores. Los pigmentos se incorporan en las ETLs preferentemente en forma de pasta o de preparado de pigmento (véase Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Pigmentpräparationen", página 452). La utilización de compuestos de bismuto (C) otorga una resistencia sumamente alta a las ETLs según la invención frente a ataques por microorganismos. Esta alta resistencia se conserva también durante la intensa utilización de los baños de laca de inmersión electroforética según la invención, donde se añaden grandes cantidades de ETL fresca y, en consecuencia, nuevo alimento para los microorganismos.

La aplicación de las ETLs según la invención se lleva a cabo de la forma habitual y conocida, sumergiendo un sustrato conductor eléctrico en un baño de laca de inmersión electroforética según la invención; conectando el sustrato como cátodo o ánodo, preferentemente como cátodo; depositando una capa de ETL sobre el sustrato mediante corriente continua; retirando el sustrato revestido del baño de laca de inmersión electroforética; y endureciendo térmicamente (ahornando) de forma habitual y conocida la capa de ETL depositada. El lacado de inmersión electroforética resultante se puede revestir a continuación con un material de carga o con una imprimación protectora contra golpes de piedras y una laca cubriente lisa, o alternativamente con una laca base y una laca transparente, mediante el procedimiento húmedo-sobre-húmedo. Preferentemente, la capa de material de carga o la capa de imprimación protectora contra golpes de piedras y la capa de laca cubriente lisa se ahornan por separado. Preferiblemente, la capa de laca base y la capa de laca transparente se endurecen conjuntamente. Se obtienen lacados multicapa con excelentes propiedades técnicas de uso.

También se pueden producir lacados multicapa mediante el procedimiento húmedo-sobre-húmedo en los que la capa de ETL depositada no se endurece o sólo se endurece térmicamente de forma parcial e inmediatamente después se reviste con los demás materiales de revestimiento, en particular materiales de revestimiento acuosos, y a continuación se endurece junto con como mínimo una de las capas de material de revestimiento (capa de ETL + capa de material de carga; capa de ETL + capa de material de carga + capa de laca cubriente lisa; capa de ETL + capa de material de carga + capa de laca base; o capa de ETL + capa de material de carga + capa de laca base + capa de laca transparente). También en este caso se obtienen lacados multicapa con excelentes propiedades técnicas de uso, y el procedimiento de producción es especialmente económico y consume poca energía. Se observa que las capas de ETL según la invención se pueden revestir húmedo-sobre-húmedo especialmente bien y sin defectos.

En todos los casos se obtienen lacados de inmersión electroforética según la invención que presentan una excelente nivelación, están libres de defectos superficiales y picaduras y ofrecen una excelente protección anticorrosión y protección de los cantos.

Ejemplos

Ejemplo 1

1.1 Preparación del reticulante VI

Se prepara un reticulante de poliuretano de forma se prepara análoga a la preparación del reticulante de poliuretano del Ejemplo 1 del documento DE 196 37 559, a partir de un isómero y de un oligómero de alta funcionalidad basado en 4,4'-difenilmetanodiisocianato con un peso equivalente en NCO de 135 g/eq (Lupranat® M 20 S de la firma BASF), sometiendo a reacción en primer lugar 4,3 moles de isocianato, de 6 moles en total, con 4,3 moles de butildiglicol, y sometiendo a reacción los 1,7 moles de isocianato restantes con trimetilolpropano.

El reticulante se encuentra en forma de solución al 80% en metil isobutil cetona e isobutanol (proporción en peso 9:1).

1.2 Preparación de la dispersión acuosa de ligante DI

En un reactor equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro interior y alimentación de gas inerte, se introducen 682,4 partes de resina epóxido basada en bisfenol A con un peso equivalente en epóxido (EEW) de 188 g/eq junto con 198,4 partes de bisfenol A, 252,7 partes de bisfenol A etoxilado con un índice OH de 222 (Dianol 265 de la firma Akzo) y 59,7 partes de metil isobutil cetona, y se calientan a 130°C bajo atmósfera de nitrógeno. Después se añaden 1,6 partes de N,N-dimetilbencilamina, la mezcla se calienta a 150°C y se mantiene durante aproximadamente 30 minutos a una temperatura entre 150 y 190°C. Entonces se enfría a 140°C. A continuación se añaden 2,1 partes de N,N-dimetilbencilamina y la temperatura se mantiene hasta que el EEW alcanza un valor de 1.120 g/eq.

Entonces se añaden 1.011,3 partes del reticulante VI y la temperatura se reduce a 100°C. A continuación se añade una mezcla de 65,4 partes de dicetimina (obtenida por reacción de dietilentriamina y metil isobutil cetona, al 75% en metil isobutil cetona) y 59,7 partes de metiletanolamina, y la temperatura de reacción se mantiene a 115°C durante aproximadamente 1 hora, hasta alcanzar una viscosidad de aproximadamente 6 dPas (solución al 50% en metoxipropanol, viscosímetro de cono/placa a 23°C). Después se añaden 64,8 partes de 1-fenoxi-2-propanol y la mezcla de reacción

ES 2 280 832 T3

se dispersa en una mezcla de 60,9 partes de ácido láctico (al 88%), 15,2 partes de mezcla emulsionante (mezcla de 1 parte de butilglicol y 1 parte de un alcohol acetilénico terciario (Surfynol 104 de Air Products)) y 3.026,6 partes de agua desmineralizada. Los disolventes volátiles se retiran por destilación en vacío y a continuación se sustituyen por una cantidad igual de agua desmineralizada. Después de la destilación, la mezcla presenta un contenido en sólidos de un 37%, la dispersión presenta un tamaño de partícula de 150 nm.

Variante 1 (=D1.1): en caso dado, a esta dispersión de ligante D1 se añaden 5 ppm de iones plata con respecto al peso total de la dispersión de ligante, en forma de solución acuosa de nitrato de plata al 10% en agua desmineralizada.

Variante 2 (=D1.2): De acuerdo con la invención, durante la fase de dispersión se añaden a la dispersión 100 ppm de bismuto en forma de una solución de etilhexanoato de bismuto comercial (K-Kat 348 de King-Industries).

Ejemplo 2

2.1 Preparación de un reticulante V2

En un reactor equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro interior y alimentación de gas inerte, se cargan 1.084 partes de isómeros y oligómeros de alta funcionalidad basados en 4,4'-difenilmetanodiisocianato con un peso equivalente en NCO de 135 (Basonat® A270 de la firma BASF) bajo atmósfera de nitrógeno. Luego se añaden 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano y, gota a gota, 1.314 partes de butildiglicol a una velocidad tal que la temperatura del producto se mantenga por debajo de 70°C. La temperatura se mantiene durante otros 120 minutos a 70°C. En el control subsiguiente ya no se detecta ningún grupo NCO. La mezcla se enfría a 70°C. El contenido en sólidos es > 97%.

2.2 Preparación de la dispersión acuosa de ligante D2

En un reactor equipado con agitador, condensador de reflujo, termómetro interior y alimentación de gas inerte, se introducen 1.128 partes de una resina epóxido comercial basada en bisfenol A con un peso equivalente en epóxido (EEW) de 188, 94 partes de fenol y 228 partes de bisfenol A, y se calientan a 130°C bajo atmósfera de nitrógeno. Después se añaden, bajo agitación, 1,5 g de trifenilfosfina, con lo que se produce una reacción exotérmica y la temperatura aumenta a 160°C. Entonces se deja enfriar de nuevo la mezcla a 130°C y a continuación se controla el EEW. El valor nominal es de aproximadamente 478. Acto seguido se añaden 156,7 partes de Plastilit 3060 (BASF AG) refrigerando al mismo tiempo. A una temperatura de 95°C se añaden 115,5 partes de dietanolamina, con lo que se produce una reacción exotérmica. Cuarenta minutos después se añaden 61,2 partes de N,N'-dimetilaminopropilamina. Después de una breve exotermia (140°C), la carga se deja reaccionar durante 2 horas a 130°C hasta que la viscosidad se mantenga constante.

En la mezcla de reacción resultante se incorporan rápidamente por agitación 97,6 partes de butilglicol y 812 partes de la solución del reticulante V2, que se encuentra a una temperatura de 70°C, y después se extrae la mezcla a 105°C.

Acto seguido, 2.400 partes de la mezcla resultante se dispersan en una mezcla previamente preparada consistente en 2.173 partes de agua desmineralizada y 49,3 partes de ácido acético glacial. Después de añadir otras 751 partes de agua desmineralizada se obtiene una dispersión estable con los siguientes datos característicos:

Contenido en sólidos (60 min/130°C):	45,1%
Valor pH:	5,9
Tamaño de partícula medio:	145 nm

2.3 Preparación de la dispersión acuosa de ligante D2.1

Se procede como en el Punto 2.2, pero después de añadir el reticulante se añaden adicionalmente otras 9 partes de la solución de etilhexanoato de bismuto (K-Kat 348 de la firma King Industries). Después, el proceso continúa como en el Punto 2.2.

Se obtiene una dispersión con los siguientes datos característicos:

Contenido en sólidos (60 min/130°C):	44,8%
Valor pH:	5,8
Tamaño de partícula medio:	135 nm

ES 2 280 832 T3

2.4 Preparación de la solución de resina de molienda R1

Se prepara una resina de molienda de acuerdo con el documento EP 0 505 445 B1, Ejemplo 1.3, que, para facilitar la manipulación, se neutraliza y diluye adicionalmente con 2,82 partes de ácido acético glacial y 13,84 partes de agua completamente desalinizada. De este modo, el contenido en sólidos original se reduce al 60%.

2.5 Preparación de pastas de pigmento acuosas

2.5.1 Pasta de pigmento P1

En un dispositivo agitador de disolución de alta velocidad se introducen sucesivamente y mezclan durante 30 minutos los siguientes componentes:

32,3	partes de agua desmineralizada
24,1	partes de solución de resina de molienda R1
5,6	partes de Extender de silicato de aluminio (ASP 200)
0,6	partes de hollín
33,8	partes de dióxido de titanio (TI-Pure R 900, DuPont)
3,8	partes de óxido de dibutilestano

A continuación, la mezcla se dispersa en un molino agitador de laboratorio durante 1 a 2 horas hasta alcanzar una finura Hegman de 12 μm y en caso dado se ajusta con más agua a la viscosidad de procesamiento deseada.

2.5.2 Pasta de pigmento P2

Se prepara la pasta de pigmento 2 de acuerdo con el procedimiento indicado en el Punto 2.5.1, pero adicionalmente se añaden a la mezcla 1,1 partes de etilhexanoato de bismuto (contenido en Bi: 26%).

Como alternativa, también se pueden añadir 0,5 partes de subsalicilato de bismuto (contenido en Bi: 57%, HEK-Lübeck).

2.6 Preparación de las lacas de inmersión electroforética

Las dispersiones acuosas de ligante y las pastas de pigmento arriba descritas se combinan de acuerdo con la siguiente tabla para probarlas como lacas de inmersión electroforética precipitables catódicamente. Se procede de la siguiente manera: en primer lugar se carga la dispersión de ligante y se diluye con agua desionizada. A continuación se incorpora agitando la pasta de pigmento. Los valores indicados corresponden a las proporciones en peso.

Laca de inmersión nº	1	2	3
Dispersión de ligante D2	2.114		2.114
Dispersión de ligante D2.1		2.129	
Pasta de pigmento P1	294	294	
Pasta de pigmento P2			294
Agua desmineralizada	2.592	2.577	2.592

3. Prueba de la resistencia frente a bacterias

Las dispersiones de ligante según la invención (diluidas a un contenido en sólidos del 15%) o los baños de laca de inmersión electroforética según la invención se cargaron con gérmenes adaptados de material de baño CTL contaminado. Para ello, en cada caso, 100 ml de la muestra se inocularon con 0,1 ml de suspensión de Burkholderia cepacia.

Las muestras se agitaron en un agitador rotatorio durante todo el ensayo.

Después de 7 días en cada caso (= 1 ciclo de carga) se realizaron frotis y se determinó el número de gérmenes.

En la siguiente evaluación se indica la cantidad de los ciclos de carga de la dispersión de ligante o de la laca de inmersión electroforética después de la cual se pudo detectar un número de gérmenes claro en el frotis.

ES 2 280 832 T3

3.1 *Dispersiones de ligante*

5	D1	1
	D1.1	6
	D1.2	> 10
	D2	4
	D2.1	> 10

10 3.2 *Lacas de inmersión electroforética*

15	Laca de inmersión 1	4
	Laca de inmersión 2	> 10
	Laca de inmersión 3	> 10

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Utilización de compuestos de bismuto como bactericidas para lacas de inmersión electroforética (ETL).

2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque los compuestos de bismuto se seleccionan de entre el grupo de los carboxilatos de bismuto.

3. Utilización según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque la laca de inmersión electroforética contiene los compuestos de bismuto en una cantidad de entre el 0,05 y el 4% en peso, con respecto a su contenido en sólidos.

4. Utilización según la reivindicación 3, **caracterizada** porque los carboxilatos de bismuto se forman a partir de ácidos carboxílicos seleccionados de entre el grupo de los ácidos carboxílicos alifáticos y los ácidos carboxílicos aromáticos.

5. Utilización según la reivindicación 4, **caracterizada** porque los ácidos carboxílicos no presentan ningún otro grupo funcional aparte del grupo ácido carboxílico.

6. Utilización según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizada** porque el compuesto de bismuto es etilhexanoato de bismuto.

7. Utilización según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el compuesto de bismuto es subsalicilato de bismuto.

8. Utilización según la reivindicación 7, **caracterizada** porque el subsalicilato de bismuto tiene un contenido en bismuto de entre el 56 y el 60% en peso.