(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 893 760**

(51) Int. CI.:

C09D 5/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.06.2017 PCT/US2017/040111**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **04.01.2018 WO18005869**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.06.2017 E 17740187 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.10.2021 EP 3478773**

(54) Título: **Composición de recubrimiento electrodepositable con control de cráter mejorado**

(30) Prioridad:

30.06.2016 US 201662356835 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.02.2022

(73) Titular/es:

PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US

(72) Inventor/es:

ESWARAKRISHNAN, VENKATACHALAM;
KAYLO, ALAN J.;
BICE, JO-ANN E.;
WILSON, CRAIG A.;
SZYMANSKI, CHESTER J.;
LEWAND, ALYCIA y
SWANGER, JOSEPH R.

(74) Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

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

Composición de recubrimiento electrodepositable con control de cráter mejorado

Campo de la invención

La presente invención se dirige a una composición de recubrimiento electrodepositable.

Información antecedente

La contaminación por aceite en las superficies de los sustratos es problemática para las composiciones de recubrimiento electrodepositables. Los depósitos de aceite, tales como los aceites usados en las líneas de ensamblaje de automóviles, dan como resultado la formación de defectos en el recubrimiento curado en forma de cráteres. Estos cráteres se forman cuando la composición de recubrimiento electrodepositable no humedece el área alrededor de donde se depositó el aceite y el recubrimiento se puede curar alrededor del depósito de aceite. La formación de cráteres afecta tanto la lisura como la apariencia del recubrimiento curado y requiere etapas de procesamiento adicionales, tales como el lijado, para lograr el acabado de recubrimiento que se desea. El documento US 4,134,802 A está dirigido a un baño acuoso para la electrodeposición de depósitos de metales brillantes, y se refiere más particularmente a una composición de baño que proporciona sobre el metal base un electrodepósito que tiene un brillo mejorado, una adhesión superior al sustrato y también, una condición de ductilidad notablemente mejor que la que se obtiene de ciertos baños de la técnica anterior. El documento US 2,883,405 A se refiere a la separación física de los componentes de mezclas oleaginosas y más particularmente a un método para fraccionar aceites y grasas vegetales y animales.

Resumen de la invención

En la presente descripción se describe una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende un aducto de poliamina-dialdehído que comprende un producto de polimerización de una poliamina y un dialdehído.

También se describe en la presente descripción un proceso para preparar una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende un aducto de poliamina-dialdehído, que comprende el proceso de la etapa de mezclar: (a) un polímero formador de película iónico que tiene grupos funcionales; y (b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película; en donde (1) el polímero formador de película iónico comprende el aducto de poliamina-dialdehído; o (2) en donde un componente adicional (c) diferente del componente (a) y (b) y que comprende el aducto de poliamina-dialdehído se mezcla con el componente (a) y (b); o (3) una combinación de (1) y (2).

También se describen en la presente descripción métodos para recubrir un sustrato con una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende el aducto de poliamina-dialdehído en la presente descripción.

También se describen en la presente descripción sustratos recubiertos con una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende el aducto de poliamina-dialdehído.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es diez fotografías de paneles recubiertos representativos que corresponden a una escala de calificación de cráteres de 1 a 10, con una calificación de 1 que representa cráteres significativamente profundos formados en el recubrimiento curado, una calificación de 2-9 que representa una profundidad decreciente de los cráteres que se forman en el recubrimiento curado a medida que aumenta el valor de calificación, y una calificación de 10 que indica que no hay formación de cráteres en el recubrimiento curado, como se demuestra en las fotografías de los paneles representativos.

Descripción detallada de la invención

Como se indicó anteriormente, la presente invención está dirigida a una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende un aducto de poliamina-dialdehído que comprende, o en algunos casos consiste en, o en algunos casos consiste esencialmente en, un producto de polimerización de una poliamina y un dialdehído.

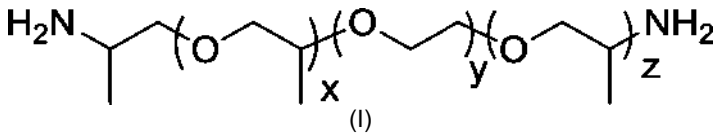
De acuerdo con la presente invención, una poliamina y un dialdehído se pueden polimerizar para formar el producto de polimerización. Como se usa en la presente descripción, “poliamina” incluye compuestos que incluyen al menos dos grupos amino, y los grupos amino pueden comprender grupos amino primarios o secundarios. Como se usa en la presente descripción, “grupos amino primarios” son derivados de amoniaco en donde un átomo de hidrógeno se ha reemplazado con un grupo alquilo o arilo y los “grupos amino secundarios” son derivados de amoniaco en donde dos átomos de hidrógeno se han reemplazado con grupos alquilo o arilo. Como se usa en la presente descripción, “alquilo” se refiere a una cadena hidrocarbonada que puede ser lineal o ramificada y puede comprender uno o más anillos hidrocarbonados que no son aromáticos. Como se usa en la presente descripción, “arilo” se refiere a un hidrocarburo

que tiene un sistema π − conjugado deslocalizado con enlaces dobles y simples alternos entre los átomos de carbono que forman uno o más anillos hidrocarbonados coplanares.

De acuerdo con la presente invención, la poliamina puede comprender una resina catiónica con funcionalidad amina, una polieteramina o sus combinaciones. La resina catiónica con funcionalidad amina se puede derivar de un poliepóxido. Por ejemplo, la resina catiónica con funcionalidad amina se puede preparar mediante la reacción de un poliepóxido y un material que contiene grupos polihidroxilo seleccionado de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos para extender la cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxido. Otros materiales que contienen grupos hidroxilo que pueden comprender la resina catiónica con funcionalidad amina incluyen los aductos de materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos y óxidos de alquileno. El producto de reacción puede reaccionar después con un formador de grupos de sales catiónicas para producir la resina catiónica con funcionalidad amina.

De acuerdo con la presente invención, la poliamina también puede comprender una polieteramina que puede estar caracterizada por unidades repetitivas de óxido de propileno, óxido de etileno, o mezclas de óxido de propileno y óxido de etileno mezclados en sus respectivas estructuras, tales como, por ejemplo, uno de los productos de la serie Jeffamine (disponible comercialmente de Huntsman Corporation). Los ejemplos de tales polieteraminas incluyen pentaeritritoles propoxilados aminados, tales como Jeffamine XTJ-616, y los representados por las Fórmulas (I) a (III).

De acuerdo con la Fórmula (I) de la presente invención, la polieteramina puede comprender o representar:

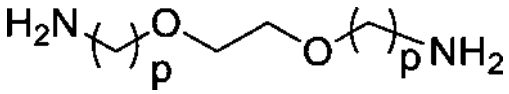


(I)

en donde y=0-39, x+z=1-68.

Las polieteraminas adecuadas representadas por la Fórmula (I) incluyen, pero no se limitan a, polietilenglicol terminado en amina tal como la serie Jeffamine ED de Huntsman Corporation, tal como Jeffamine HK-511, Jeffamine ED-600, Jeffamine ED-900 y Jeffamine ED-2003, y polipropilenglicol terminado en amina tal como la serie Jeffamine D de Huntsman Corporation, tal como Jeffamine D-230, Jeffamine D-400, Jeffamine D-2000 y Jeffamine D-4000.

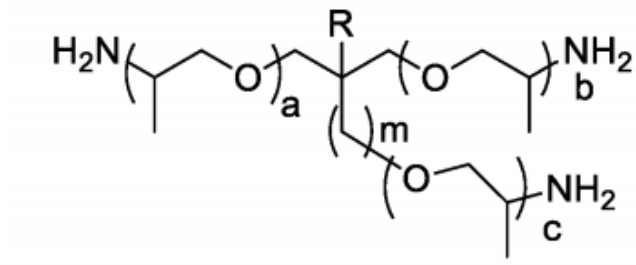
De acuerdo con la Fórmula (II) de la presente invención, la polieteramina puede comprender o representar:



en donde cada p es, independientemente 2 o 3.

Las polieteraminas adecuadas representadas por la Fórmula (II) incluyen, pero no se limitan a, diamina basada en polietilenglicol terminado en amina, tal como la serie Jeffamine EDR de Huntsman Corporation, tal como Jeffamine EDR-148 y Jeffamine EDR-176.

De acuerdo con la Fórmula (III) de la presente invención, la polieteramina puede comprender o representar:



(III)

en donde R es H o C_2H_5, m=0 o 1, a+b+c=5-85.

Las polieteraminas adecuadas representadas por la Fórmula (III) incluyen, pero no se limitan a, trimetilolpropano o glicerol propoxilado terminado en amina, tal como la serie Jeffamine T de Huntsman Corporation, tal como Jeffamine T-403, Jeffamine T-3000 y Jeffamine T-5000.

El peso molecular promedio z (M_z) de la poliamina puede ser al menos 5000 g/mol, tal como al menos 7000 g/mol, tal como al menos 10 000 g/mol y puede ser no más de 300 000 g/mol, tal como no más de 100 000 g/mol, tal como no más de 15 000 g/mol. El peso molecular de la poliamina puede ser de 5000 g/mol a 300 000 g/mol, tal como 7000 g/mol a 100 000 g/mol, tal como 10 000 g/mol a 15 000 g/mol. Como se usa en la presente descripción, con respecto a los polímeros que tienen un peso molecular promedio z (M_z) de menos de 900 000, el término "peso molecular promedio z (M_z)" significa el peso molecular promedio z (M_z) determinado por cromatografía de filtración en gel mediante el uso del módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 410 (detector RI), patrones de poliestireno que tienen pesos moleculares de aproximadamente 500 g/mol a 900 000 g/mol, dimetilformamida (DMF) con bromuro de litio (LiBr) como el eluyente a un régimen de flujo de 0,5 ml/min, y una columna Asahipak GF-510 HQ para la separación. Con respecto a los polímeros que tienen un peso molecular promedio z (M_z) de más de 900 000 g/mol, el término "peso molecular promedio z (M_z)" significa el peso molecular promedio z (M_z) teórico determinado por cromatografía de filtración en gel ("GPC") mediante el uso del módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 410 (detector RI), patrones de poliestireno que tienen pesos moleculares de aproximadamente 500 g/mol a 3 000 000 g/mol, dimetilformamida (DMF) con bromuro de litio (LiBr) como el eluyente a un régimen de flujo de 0,5 ml/min, y una columna Asahipak GF-7M HQ para la separación.

El peso equivalente de amina de la poliamina puede ser al menos 200 g/amina, tal como al menos 400 g/amina, tal como al menos 450 g/amina, y puede ser no más de 5000 g/amina, tal como no más de 2000 g/amina, tal como no más de 600 g/amina. El peso equivalente de amina puede ser de 200 g/amina a 5000 g/amina, tal como 400 g/amina a 2000 g/amina, tal como 450 g/amina a 600 g/amina. Como se usa en la presente descripción, el "peso equivalente de amina" se determina mediante la división del peso molecular del compuesto que contiene amina por el número de grupos amino presentes en la poliamina.

Como se describió anteriormente, de acuerdo con la presente invención, la poliamina se puede polimerizar con un dialdehído para formar el aducto de poliamina-dialdehído. El dialdehído puede comprender dos grupos funcionales aldehído por molécula. Como se usa en la presente descripción, un "grupo funcional aldehído" comprende la estructura R-CHO, en donde el átomo de carbono de un carbonilo está unido a un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo representado por la letra R. Los compuestos dialdehídos adecuados incluyen, pero no se limitan a, glioxal, glutaraldehído y sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, la polimerización de la poliamina con el dialdehído para formar el aducto de poliamina-dialdehído se puede realizar en un medio acuoso a un pH de menos de 7, tal como menos de 6,5, y puede ser a un pH de al menos 2, tal como al menos 5. De acuerdo con la presente invención, la polimerización de la poliamina con el dialdehído para formar el aducto de poliamina-dialdehído se puede realizar en un medio acuoso a un pH de 2 a 7, tal como 5 a 6,5.

De acuerdo con la presente invención, el aducto de poliamina-dialdehído puede tener un peso molecular promedio z (Mz) de al menos 100 000 g/mol, tal como al menos 300 000 g/mol, tal como al menos 400 000 g/mol, y puede ser no más de 1 000 000 g/mol, tal como no más de 700 000 g/mol, tal como no más de 600 000 g/mol. De acuerdo con la presente invención, el aducto de poliamina-dialdehído puede tener un peso molecular promedio z de 100 000 g/mol a 1 000 000 g/mol, tal como 300 000 g/mol a 700 000 g/mol, tal como 400 000 g/mol a 600 000 g/mol. Un experto en la técnica reconoce que existen limitaciones inherentes en la medición del peso molecular para compuestos de alto peso molecular, tales como compuestos que tienen un peso molecular superior a 900 000 g/mol. En consecuencia, aunque se espera que el peso molecular promedio z (M_z) teórico del aducto de poliamina-dialdehído aumente a medida que la relación de dialdehído respecto a poliamina se aproxima a 1 (es decir, la relación de dialdehído a poliamina es ≤ 1), el peso molecular medido puede no reflejar eso debido a estas limitaciones en los patrones de medición. Se espera este resultado, no porque el aducto no tenga un peso molecular aumentado a la relación estequiométrica más alta, sino porque es difícil medir el peso molecular de tales compuestos de alto peso molecular de acuerdo con los métodos analíticos actuales. Específicamente, como la GPC es un método de cromatografía de exclusión por tamaño, los polímeros de peso molecular más alto eluyen de la columna más rápidamente que los polímeros de peso molecular más bajo. Una vez que la mayoría de los polímeros superan un peso molecular determinado, las moléculas de polímero eluyen demasiado rápido de la columna para determinar un peso molecular exacto.

Como se analiza con más detalle más abajo, el aducto de poliamina-dialdehído puede funcionar en la composición de recubrimiento electrodepositable como el vehículo principal, como un aditivo que se añade a la composición de recubrimiento electrodepositable como un componente premezclado de la mezcla de resina, o como una combinación del vehículo principal y el aditivo.

Como se describió anteriormente, de acuerdo con la presente invención, el aducto de poliamina-dialdehído puede funcionar en la composición de recubrimiento electrodepositable como el vehículo principal. En tales casos, el aducto de poliamina-dialdehído puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de al menos 50 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina, tal como al menos 70 %, tal como al menos 75 %, y en algunos casos, puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de no más de 95 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina, tal como no más de 90 %, tal como no más de 85 %. En algunos casos, cuando el aducto de poliamina-dialdehído funciona como

el vehículo principal, el aducto de poliamina-dialdehído puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de 50 % a 95 % en peso en base a la cantidad total de sólidos de la mezcla de resina, tal como 70 % a 90 %, tal como 75 % a 85 %.

De acuerdo con la presente invención, el aducto de poliamina-dialdehído puede funcionar como el vehículo principal. En tales casos, la relación estequiométrica de los grupos funcionales aldehído del compuesto dialdehído respecto a los grupos funcionales amino primarios y/o secundarios de la poliamina puede ser al menos 2:1 para formar el producto de polimerización, tal como al menos 3:1, tal como al menos 4:1, y en algunos casos puede ser no más de 20:1, tal como no más de 15:1, tal como no más de 14:1. De acuerdo con la presente invención, la relación estequiométrica de los grupos funcionales aldehído del compuesto dialdehído respecto a los grupos funcionales amino primarios y/o secundarios de la poliamina puede ser 2:1 a 20:1, tal como 3:1 a 15:1, tal como 4:1 a 14:1.

De acuerdo con la presente invención, el aducto de poliamina-dialdehído también puede funcionar en la composición de recubrimiento electrodepositable como un aditivo. En tales casos, de acuerdo con la presente invención, el aducto de poliamina-dialdehído puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de al menos 0,2 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina, tal como al menos 0,5 %, tal como al menos 0,75 %, tal como al menos 1 %, tal como al menos 2 %, tal como al menos 4 %, tal como al menos 10 %, y no más de 20 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina, tal como no más de 15 %, tal como no más de 10 %, tal como no más de 4 %. El aducto de poliamina-dialdehído puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de 0,2 % a 20 % en peso en base a la cantidad total de sólidos de la mezcla de resina, tal como 0,5 % a 15 %, tal como 0,75 % a 10 %, tal como 1 % a 4 %.

De acuerdo con la presente invención, el aducto de poliamina-dialdehído puede funcionar como un aditivo. En tales casos, la relación estequiométrica de los grupos funcionales aldehído del compuesto dialdehído respecto a los grupos funcionales amino primarios y/o secundarios de la poliamina puede ser al menos 2:10, tal como al menos 3:10, tal como al menos 5:10, tal como al menos 7:10, y puede ser no más de 1:1, tal como no más de 9:10, tal como no más de 8:10, tal como no más de 7:10, tal como no más de 3:10. En los casos donde el aducto de poliamina-dialdehído funciona como un aditivo, la relación estequiométrica de los grupos funcionales aldehído del compuesto dialdehído con los grupos funcionales amino primarios y/o secundarios de la poliamina puede ser 2:10 a 1:1, tal como 3:10 a 9:10, tal como 5:10 a 8:10, tal como 5:10 a 7:10. A medida que aumenta la relación estequiométrica de grupos funcionales aldehído respecto a grupos funcionales amino, el peso molecular del aducto de poliamina-dialdehído resultante aumenta en consecuencia asumiendo un número constante de grupos amino por molécula de poliamina.

De acuerdo con la presente invención, la composición de recubrimiento electrodepositable puede comprender además un aducto de polieteramina que comprende un producto de reacción iónico no gelificado preparado a partir de reactivos que comprenden: (a) un producto de reacción preparado a partir de reactivos que comprenden: (1) un poliol; y (2) un material epoxifuncional; y (b) una polieteramina.

Los ejemplos de polioles adecuados útiles para formar el producto de reacción iónico no gelificado incluyen resorcinol, dihidroxibenceno, compuestos que contienen hidroxilo alifáticos, cicloalifáticos o aralafáticos, tales como etilenglicol, propilenglicol, bisfenol A, dihidroxilciclohexano, dimetilolciclohexano o sus combinaciones. El poliol puede estar presente en el aducto de polieteramina en una cantidad de aproximadamente 0 % a 20 % en peso en base al peso total de los reactivos que forman el producto de reacción de poliéster, tal como 0 % a 15 % en peso.

Los ejemplos de materiales epoxifuncionales adecuados útiles para formar el producto de reacción iónico no gelificado contienen al menos un grupo epoxi en la molécula, tales como di- o poliglicidil éteres de alcoholes polihídricos, tales como un poliglicidil éter de bisfenol A. Los materiales epoxifuncionales adecuados pueden tener un peso equivalente de epoxi que varía de aproximadamente 90 a aproximadamente 2000, medido por titulación con ácido perclórico mediante el uso de violeta de metilo como indicador. El material epoxifuncional puede comprender aproximadamente 10 % a 40 % en peso en base al peso total del poliéster epoxifuncional, tal como 15 % a 35 % en peso del material epoxifuncional se combina o reacciona con el poliéter descrito anteriormente para formar el poliéster epoxifuncional.

De acuerdo con la presente invención, el aducto de polieteramina se puede formar mediante la reacción del producto de reacción iónico no gelificado con al menos una polieteramina que puede ser la misma que las descritas anteriormente caracterizada por unidades de repetición de óxido de propileno, óxido de etileno o una mezcla de óxido de propileno y óxido de etileno en sus respectivas estructuras, tal como, por ejemplo, uno de los productos de la serie Jeffamine (disponible comercialmente de Huntsman Corporation). Los ejemplos de tales polieteraminas incluyen pentaeritritoles propoxilados aminados, tales como Jeffamine XTJ-616, y los representados por las Fórmulas (I) a (III) anteriores.

Otros ejemplos del aducto de polieteramina son los descritos en las patentes de Estados Unidos núm. 4,420,574 y 4,423,166.

De acuerdo con la presente invención, el aducto de polieteramina puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de al menos 3 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina, tal como al menos 5 % en peso, tal como al menos 10 % en peso, tal como al menos 15 % en peso

y no más de 20 % en peso, tal como no más de 15 % en peso, tal como no más de 10 % en peso, tal como no más de 5 % en peso. El aducto de polieteramina puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de 3 % a 20 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina, tal como 5 % a 15 % en peso, tal como 5 % a 10 % en peso.

De acuerdo con la presente invención, la composición de recubrimiento electrodepositable pueden comprender además aditivos de control de cráteres que se pueden incorporar a la composición de recubrimiento, tales como, por ejemplo, un polímero de óxido de polibutileno que puede comprender un copolímero de óxido de butileno y óxido de propileno, tal como, por ejemplo, un copolímero en bloque, en gradiente, alterno o aleatorio. De acuerdo con la presente invención, la relación molar de óxido de butileno respecto a óxido de propileno puede ser al menos 1:1, tal como al menos 3:1, tal como al menos 5:1, y en algunos casos, puede ser no más de 50:1, tal como no más de 30:1, tal como no más de 20:1. De acuerdo con la presente invención, la relación molar de óxido de butileno respecto a óxido de propileno puede ser de 1:1 a 50:1, tal como 3:1 a 30:1, tal como 5:1 a 20:1.

De acuerdo con la presente invención, el polímero de óxido de polibutileno comprende al menos dos grupos funcionales hidroxilo, y puede ser monofuncional, difuncional, trifuncional o tetrafuncional. Como se usa en la presente descripción, un “grupo funcional hidroxilo” comprende un grupo -OH. Para mayor claridad, el polímero de óxido de polibutileno puede comprender grupos funcionales adicionales además del(de los) grupo(s) funcional(es) hidroxilo. Como se usa en la presente descripción, “monofuncional”, cuando se usa con respecto al número de grupos funcionales hidroxilo comprendidos en un monómero o polímero particular, significa un monómero o polímero que comprende un (1) grupo funcional hidroxilo por molécula. Como se usa en la presente descripción, “difuncional”, cuando se usa con respecto al número de grupos funcionales hidroxilo comprendidos en un monómero o polímero particular, significa un monómero o polímero que comprende dos (2) grupos funcionales hidroxilo por molécula. Como se usa en la presente descripción, “trifuncional”, cuando se usa con respecto al número de grupos funcionales hidroxilo comprendidos en un monómero o polímero particular, significa un monómero o polímero que comprende tres (3) grupos funcionales hidroxilo por molécula. Como se usa en la presente descripción, “tetrafuncional”, cuando se usa con respecto al número de grupos funcionales hidroxilo comprendidos en un monómero o polímero particular, significa un monómero o polímero que comprende cuatro (4) grupos funcionales hidroxilo por molécula.

De acuerdo con la presente invención, el peso equivalente de hidroxilo del polímero de óxido de polibutileno puede ser al menos 100 g/mol, tal como al menos 200 g/mol, tal como al menos 400 g/mol, y puede ser no más de 2000 g/mol, tal como no más de 1000 g/mol, tal como no más de 800 g/mol. El peso equivalente de hidroxilo del polímero de óxido de polibutileno puede ser 100 g/mol a 2000 g/mol, tal como 200 g/mol a 1000 g/mol, tal como 400 g/mol a 800 g/mol. Como se usa en la presente descripción, el “peso equivalente de hidroxilo” se determina mediante la división del peso molecular del polímero de óxido de polibutileno por el número de grupos hidroxilo presentes en el polímero de óxido de polibutileno.

De acuerdo con la presente invención, el polímero de óxido de polibutileno puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de al menos 0,1 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina, tal como al menos 0,5 % en peso, tal como al menos 0,75 % en peso, y en algunos casos, puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de no más de 10 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina, tal como no más de 4 % en peso, tal como no más de 3 % en peso. De acuerdo con la presente invención, el polímero de óxido de polibutileno puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de 0,1 % en peso a 10 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina, tal como 0,5 % en peso a 4 % en peso, tal como 0,75 % en peso a 3 % en peso.

De acuerdo con la presente invención, el polímero de óxido de polibutileno puede tener un peso molecular promedio z (Mz) de al menos 200 g/mol, tal como al menos 400 g/mol, tal como al menos 600 g/mol, y puede ser no más de 5000 g/mol, tal como no más de 3000 g/mol, tal como no más de 2000 g/mol. De acuerdo con la presente invención, el polímero de óxido de polibutileno puede tener un peso molecular promedio z de 200 g/mol a 5000 g/mol, tal como 400 g/mol a 3000 g/mol, tal como 600 g/mol a 2000 g/mol. Como se usa en la presente descripción, con respecto a los polímeros que tienen un peso molecular promedio z (M_z) de menos de 900 000, el término “peso molecular promedio z (M_z)” significa el peso molecular promedio z (M_z) que se determina por cromatografía de filtración en gel mediante el uso del módulo de separación Waters 2695 con un refractómetro diferencial Waters 410 (detector RI), patrones de poliestireno que tienen pesos moleculares de aproximadamente 500 g/mol a 900 000 g/mol, tetrahidrofurano (THF) con bromuro de litio (LiBr) como el eluyente a un régimen de flujo de 0,5 ml/min, y una columna Asahipak GF-510 HQ para la separación.

De acuerdo con la presente invención, el aditivo de control de cráteres también puede comprender un microgel epoxi o un microgel acrílico.

Los baños de electrodeposición típicamente se suministran como dos componentes: (i) una mezcla de resina y (ii) una pasta de pigmento. De acuerdo con la presente invención, la mezcla de resinas puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en (a) un polímero formador de película principal (es decir, un vehículo principal) que tiene grupos funcionales reactivos (por ejemplo, una resina que contiene un grupo de sal catiónica que contiene

hidrógeno activo), en donde el aducto de poliamina-dialdehído descrito en la presente descripción comprende el polímero formador de película principal, (b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película, y (c) cualquier componente adicional no pigmentado que se dispersa en un medio acuoso. También de acuerdo con la presente invención, la mezcla de resinas puede comprender, consistir esencialmente en, o consistir en (a) un polímero formador de película principal (es decir, un vehículo principal) que tiene grupos funcionales reactivos *(por ejemplo,* una resina que contiene un grupo de sal catiónica que contiene hidrógeno activo), (b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película, (c) el aducto de poliaminadialdehído, y (d) cualquier componente adicional no pigmentado que se dispersa en un medio acuoso.

De acuerdo con la presente invención, un proceso para preparar la composición de recubrimiento electrodepositable puede comprender mezclar: (a) un polímero formador de película iónico que tiene grupos funcionales; y (b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película; en donde (1) el polímero formador de película iónico comprende el aducto de poliamina-dialdehído; o (2) un componente adicional (c) diferente del componente (a) y (b) y que comprende al aducto de poliamina-dialdehído que se mezcla con el componente (a) y (b); o (3) una combinación de (1) y (2).

De acuerdo con la presente invención, el proceso de preparar la composición de recubrimiento electrodepositable puede comprender mezclar: (a) un polímero formador de película iónico que tiene grupos funcionales, el polímero formador de película iónico que comprende un aducto de poliamina-dialdehído que comprende un producto de polimerización del dialdehído y una poliamina que comprende una resina catiónica con funcionalidad amina; y (b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película; en donde una relación de los grupos funcionales aldehído del dialdehído a los grupos funcionales amino de la poliamina es de 2:1 a 20:1.

Además, de acuerdo con la presente invención, el proceso para preparar la composición de recubrimiento electrodepositable puede comprender la mezcla: (a) un polímero formador de película iónico que tiene grupos funcionales; (b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película; y (c) un aducto de poliamina-dialdehído que comprende un producto de polimerización de una poliamina y un dialdehído; en donde una relación de los grupos funcionales aldehído del dialdehído a los grupos funcionales amino de la poliamina es de 2:10 a 1:1.

De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película iónico que tiene grupos funcionales puede comprender grupos funcionales amina y/o hidroxilo. Para mayor claridad, el polímero formador de película iónico también puede comprender grupos funcionales adicionales además del grupo(s) funcional(es) amina y/o hidroxilo.

Se conocen grandes variedades de polímeros formadores de película principales y pueden usarse en los baños de electrodeposición de la invención siempre que los polímeros sean "dispersables en agua". Como se usa en la presente descripción, “dispersable en agua” significará que un material está adaptado a que se solubilice, disperse y/o emulsione en agua. Los polímeros formadores de película principales que se usan en la invención son de naturaleza catiónica. En otras palabras, el polímero formador de película principal comprende grupos de sales catiónicas, generalmente preparados mediante neutralización de un grupo funcional en el polímero formador de película con un ácido, lo que permite que el polímero formador de película principal se electrodeposite sobre un cátodo.

Los ejemplos de polímeros formadores de película principales adecuados para el uso en composiciones catiónicas de recubrimiento por electrorrecubrimiento incluyen, sin limitación, polímeros catiónicos derivados de un poliepóxido, un acrílico, un poliuretano y/o poliéster, polímeros que contienen grupos hidroxilo, polímeros que contienen grupos de sales de amina o sus combinaciones. De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal puede ser un copolímero de los polímeros enumerados en la oración anterior.

De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal puede ser un polímero catiónico (resina catiónica) que se deriva de un poliepóxido. Por ejemplo, el polímero formador de película principal se puede preparar mediante la reacción de un poliepóxido y un material que contiene grupos polihidroxilo seleccionado de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos para extender la cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxido. Como se analizará con mayor detalle más abajo, el producto de reacción puede reaccionar después con un formador de grupos de sales catiónicas para producir el polímero catiónico.

De acuerdo con la presente invención, un poliepóxido de cadena extendida se prepara típicamente de la siguiente manera: el poliepóxido y el material que contiene grupos polihidroxilo reaccionan entre sí "puros" o en presencia de un solvente orgánico inerte tal como una cetona, que incluye metil isobutil cetona y metilamil cetona, aromáticos tales como tolueno y el xileno, y éteres de glicol tales como el éter dimetílico de dietilenglicol. La reacción se realiza típicamente a una temperatura de 80 °C a 160 °C durante 30 a 180 minutos hasta que se obtiene un producto de reacción resinoso que contiene grupos epoxi.

De acuerdo con la presente invención, la relación de equivalentes de los reactivos *(es decir, material que contiene grupos* epoxi:polihidroxilo) puede variar de 1,00:0,50 a 1,00:2,00.

De acuerdo con la presente invención, el poliepóxido típicamente tiene al menos dos grupos 1,2-epoxi. Los compuestos epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Por otra parte, los compuestos epoxi pueden contener sustituyentes tales como grupos halógeno, hidroxilo y éter.

Los ejemplos de poliepóxidos son aquellos que tienen una equivalencia de 1,2-epoxi mayor que uno y/o dos; es decir, poliepóxidos que tienen como promedio dos grupos epóxido por molécula. Los poliepóxidos adecuados incluyen poliglicidil éteres de alcoholes polihídricos tales como polioles cíclicos y poliglicidil éteres de fenoles polihídricos tales como bisfenol A. Estos poliepóxidos se pueden producir por eterificación de fenoles polihídricos con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Además de los fenoles polihídricos, otros polioles cíclicos pueden usarse en la preparación de los poliglicidil éteres de polioles cíclicos. Los ejemplos de otros polioles cíclicos incluyen polioles alicíclicos, particularmente polioles cicloalifáticos tales como bisfenol A hidrogenado, 1,2-ciclohexanodiol y 1,2-bis(hidroximetil)ciclohexano.

De acuerdo con la presente invención, los poliepóxidos pueden tener pesos equivalentes de epóxido ≥ 180. De acuerdo con la presente invención, los poliepóxidos pueden tener pesos equivalentes de epóxido ≤ 2000. De acuerdo con la presente invención, los poliepóxidos pueden tener pesos equivalentes de epóxido que varían entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, los poliepóxidos pueden tener intervalos de pesos equivalentes de epóxido de 186 a 1200.

Los polímeros acrílicos que contienen grupos epoxi también pueden usarse en la presente invención. De acuerdo con la presente invención, los polímeros acrílicos que contienen grupos epoxi pueden tener un peso equivalente de epoxi ≥ 750, tal como un peso equivalente de epoxi de ≤ 2000. De acuerdo con la presente invención, el polímero acrílico que contiene un grupo epoxi tiene un peso equivalente de epoxi que varía entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones anteriores, incluidos los valores mencionados.

Los ejemplos de materiales que contienen grupos polihidroxilo que se usan para extender la cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxido (es decir, a través de una reacción hidroxilo-epoxi) incluyen materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos. Los ejemplos de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos son los polioles simples tales como neopentilglicol; polioles de poliéster tales como los descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,148,772; polioles de poliéter tales como los descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,468,307; y dioles de uretano tales como los descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,931,157. Los ejemplos de materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos son los fenoles polihídricos tales como Bisfenol A, floroglucinol, catecol, y resorcinol. También pueden usarse mezclas de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos.

El polímero formador de película principal puede contener grupos de sales catiónicas, que se pueden incorporar a la molécula de resina de la siguiente manera: El producto de reacción resinoso preparado como se describió anteriormente se hace reaccionar adicionalmente con un formador de grupos de sales catiónicas. Por "formador de grupos de sales catiónicas" se entiende un material que es reactivo con grupos epoxi y que se puede acidificar antes, durante, o después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sales catiónicas. Ejemplos de materiales adecuados incluyen aminas tales como aminas primarias o secundarias que se pueden acidificar después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sal de amina, o aminas terciarias que se pueden acidificar antes de la reacción con los grupos epoxi y que después de la reacción con los grupos epoxi forman grupos de sal de amonio cuaternario. Los ejemplos de otros formadores de grupos de sales catiónicas son los sulfuros que se pueden mezclar con ácido antes de la reacción con los grupos epoxi y formar grupos de sales de sulfonio ternarias en la reacción posterior con los grupos epoxi.

Cuando se usan aminas como formadores de sales catiónicas, pueden usarse monoaminas, aminas que contienen hidroxilo, poliaminas o sus combinaciones.

Las aminas terciarias y secundarias se usan con más frecuencia que las aminas primarias porque las aminas primarias son polifuncionales con respecto a los grupos epoxi y tienen una mayor tendencia a gelificar la mezcla de reacción. Si se usan poliaminas o aminas primarias, estas pueden usarse en un exceso estequiométrico sustancial respecto a la funcionalidad epoxi en el poliepóxido para evitar la gelificación y el exceso de amina se puede eliminar de la mezcla de reacción mediante extracción al vacío u otra técnica al final de la reacción. El epoxi se puede añadir a la amina para garantizar un exceso de amina.

Los ejemplos de aminas que contienen hidroxilo incluyen, pero no se limitan a, alcanolaminas, dialcanolaminas, alquil alcanolaminas, y aralquil alcanolaminas que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tal como 1 a 6 átomos de carbono, en cada uno de los grupos alcanol, alquilo y arilo. Los ejemplos específicos incluyen etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, N-feniletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, 3-aminopropildietanolamina y N-(2-hidroxietilpiperazina).

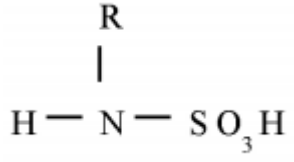
También pueden usarse aminas tales como mono, di y trialquilaminas y arilalquilaminas mixtas que no contienen grupos hidroxilo o aminas sustituidas con grupos distintos a hidroxilo que no afectan negativamente la reacción entre

la amina y el epoxi. Los ejemplos específicos incluyen etilamina, metiletilamina, trietilamina, N-bencildimetilamina, dicocoamina, 3-dimetilaminopropilamina y N,N-dimetilciclohexilamina.

También pueden usarse mezclas de las aminas mencionadas anteriormente en la presente invención.

La reacción de una amina primaria y/o secundaria con el poliepóxido tiene lugar al mezclar la amina y el poliepóxido. La amina se puede añadir al poliepóxido o viceversa. La reacción se puede realizar pura o en presencia de un solvente adecuado tal como metil isobutil cetona, xileno, o 1-metoxi-2-propanol. La reacción es generalmente exotérmica y se puede desear el enfriamiento. Sin embargo, se puede calentar a una temperatura moderada que varía de 50 °C a 150 °C para acelerar la reacción.

El producto de reacción de la amina primaria y/o secundaria y el poliepóxido se vuelve catiónico y dispersable en agua por neutralización al menos parcial con un ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos. Los ejemplos no limitantes de ácidos orgánicos adecuados incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido metanosulfónico, y ácido láctico. Los ejemplos no limitantes de ácidos inorgánicos adecuados incluyen ácido fosfórico y ácido sulfámico. Por “ácido sulfámico” se entiende el propio ácido sulfámico o derivados del mismo, tales como los que tienen la fórmula:



en donde R es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Cabe señalar que en la presente invención también pueden usarse mezclas de los ácidos mencionados anteriormente.

El grado de neutralización de la composición catiónica de recubrimiento electrodepositable varía con el producto de reacción particular implicado. Sin embargo, se debe usar ácido suficiente para dispersar la composición de recubrimiento electrodepositable en agua. Típicamente, la cantidad de ácido que se usa proporciona al menos 20 por ciento de toda la neutralización total. El exceso de ácido también se puede usar más allá de la cantidad requerida para una neutralización total del 100 por ciento. Por ejemplo, la cantidad de ácido usada para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable puede ser ≥ 1 % en base a las aminas totales en la composición de recubrimiento electrodepositable, y la cantidad de ácido que se usa para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable puede ser ≤ 100 % en base a las aminas totales en la composición de recubrimiento electrodepositable. De acuerdo con la presente invención, la cantidad total de ácido usada para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable varía entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, la cantidad total de ácido que se usa para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable puede ser 20 %, 35 %, 50 %, 60 % u 80 % en base a las aminas totales en la composición de recubrimiento electrodepositable.

En la reacción de una amina terciaria con un poliepóxido, la amina terciaria puede reaccionar previamente con el ácido neutralizante para formar la sal de amina y después la sal de amina reacciona con el poliepóxido para formar una resina que contiene grupos de sales cuaternarias. La reacción se realiza mediante la mezcla de la sal de amina con el poliepóxido en agua. Típicamente, el agua está presente en una cantidad que varía de 1,75 % a 20 % en peso en base a los sólidos totales de la mezcla de reacción.

En la formación de la resina que contiene grupos de sales de amonio cuaternarias, la temperatura de reacción se puede variar desde la temperatura más baja a la que se producirá la reacción, generalmente a temperatura ambiente o ligeramente por encima, hasta una temperatura máxima de 100 °C (a presión atmosférica). A presiones más altas, pueden usarse temperaturas de reacción más altas. La temperatura de reacción puede variar de 60 °C a 100 °C. pueden usarse solventes tales como un éster impedido estéricamente, éter o cetona impedida estéricamente, pero su uso no es necesario.

Además de las aminas primarias, secundarias y terciarias descritas anteriormente, una porción de la amina que reacciona con el poliepóxido puede ser una cetimina de una poliamina, tal como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 4,104,147, columna 6, línea 23 a columna 7, línea 23. Los grupos cetimina se descomponen al dispersar el producto de reacción de resina de amina-epoxi en agua, n, al menos una porción de los hidrógenos activos presentes en la resina (a) comprende grupos de amina primaria derivados de la reacción de un compuesto que contiene cetimina y un material que contiene grupos epoxi tales como los descritos anteriormente.

Además de las resinas que contienen sales de amina y grupos de sales de amonio cuaternarias, en la composición de la presente invención pueden usarse polímeros catiónicos que contienen grupos de sulfonio ternarios. Los ejemplos de estas resinas y su método de preparación se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 3,793,278 y 3,959,106.

Las resinas adecuadas que contienen grupos de sales catiónicas que contienen hidrógeno activo, pueden incluir copolímeros de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido (met)acrílico opcionalmente junto con uno o más de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Los ésteres de alquilo adecuados de ácido acrílico o ácido (met)acrílico incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo. Otros monómeros copolimerizables etilénicamente insaturados adecuados incluyen nitrilos tales como acrilonitrilo y (met)acrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo. Se pueden usar monómeros etilénicamente insaturados con funcionalidad ácido y anhídrido tales como ácido acrílico, ácido o anhídrido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido o anhídrido maleico o ácido fumárico. También son adecuados los monómeros con funcionalidad amida que incluyen acrilamida, (met)acrilamida y (met)acrilamidas sustituidas con N-alquilo. Se pueden usar compuestos vinil aromáticos tales como estireno y viniltolueno siempre que no se requiera un alto nivel de resistencia a la fotodegradación del polímero.

Se pueden incorporar grupos funcionales tales como grupos hidroxilo y amino al polímero acrílico mediante el uso de monómeros funcionales tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo o acrilatos y metacrilatos de aminoalquilo. Los grupos funcionales epóxido (para la conversión en grupos de sal catiónica) se pueden incorporar al polímero acrílico mediante el uso de monómeros funcionales tales como acrilato y metacrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil(met)acrilato, alil glicidil éter. Alternativamente, se pueden incorporar grupos funcionales epóxido al polímero acrílico mediante la reacción de grupos carboxilo en el polímero acrílico con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorohidrina.

El polímero acrílico se puede preparar mediante técnicas de polimerización iniciada por radicales libres tradicionales, tales como la polimerización en solución o emulsión, como se conoce en la técnica, mediante el uso de catalizadores adecuados que incluyen peróxidos orgánicos y compuestos de tipo azo y opcionalmente agentes de transferencia de cadena tales como dímero de alfa-metilestireno y dodecil mercaptano terciario. Los polímeros acrílicos adicionales que son adecuados para formar el polímero catiónico que contiene hidrógeno activo y que pueden usarse en las composiciones de recubrimiento electrodepositables de la presente invención incluyen las resinas descritas en las patentes de Estados Unidos núms. 3,455,806 y 3,928,157.

Como se indicó anteriormente, el polímero formador de película principal también se puede derivar de un poliuretano. Entre los poliuretanos que pueden usarse están los polioles poliméricos que generalmente se preparan mediante la reacción de polioles de poliéster o polioles acrílicos tales como los mencionados anteriormente con un poliisocianato de manera que la relación de equivalentes de OH/NCO sea mayor que 1:1, de modo que en el producto estén presentes grupos hidroxilo libres. También pueden usarse alcoholes polihídricos más pequeños tales como los descritos anteriormente para usar en la preparación del poliéster en lugar o en combinación con los polioles poliméricos.

Los ejemplos adicionales de polímeros de poliuretano adecuados para formar el polímero catiónico que contiene hidrógeno activo incluyen los polímeros de poliuretano, poliurea y poli(uretano-urea) preparados mediante la reacción de polioles de poliéter y/o poliaminas de poliéter con poliisocianatos. Tales polímeros de poliuretano se describen en la patente de Estados Unidos núm. 6,248,225.

Los grupos funcionales epóxido se pueden incorporar al poliuretano mediante métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los grupos epóxido se pueden incorporar mediante la reacción de glicidol con grupos isocianato libres.

Los poliuretanos que contienen grupos sulfonio también se pueden preparar por reacción al menos parcial de compuestos de sulfuro con funcionalidad hidroxilo, tales como tiodiglicol y tiodipropanol, lo que da como resultado la incorporación de azufre a la cadena principal polimérica. El polímero que contiene azufre reacciona después con un compuesto epoxi monofuncional en presencia de ácido para formar el grupo sulfonio. Los compuestos epoxi monofuncionales apropiados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, glicidol, fenilglicidil éter y CARDURA E, disponible de Resolution Performance Products.

Además de derivar de un poliepóxido o de un poliuretano, el polímero formador de película principal también se puede derivar de un poliéster. Tales poliésteres se pueden preparar de una manera conocida por condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados que se usan para preparar el poliéster incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, pueden usarse equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos cuando existen o ésteres de alquilo inferior de los ácidos tales como los ésteres metílicos. Por otra parte, hidroxiácidos y/o lactonas, tales como la caprolactona y/o el ácido 12-hidroxiesteárico, también pueden usarse como componentes del poliéster.

Los poliésteres contienen una porción de grupos hidroxilo libres (resultantes del uso de alcohol polihídrico en exceso y/o polioles superiores durante la preparación del poliéster) que están disponibles para reacciones de curado.

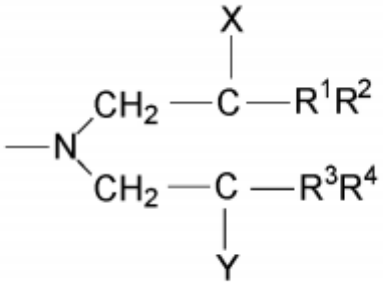
Los grupos funcionales epóxido se pueden incorporar al poliéster mediante la reacción de grupos carboxilo en el poliéster con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina. Alternativamente, un poliéster con funcionalidad de ácido se puede incorporar a un polímero epoxi mediante la reacción de los grupos carboxilo con un exceso de poliepóxido.

Los grupos de sales de sulfonio se pueden introducir mediante la reacción de un polímero que contiene grupos epoxi de los tipos descritos anteriormente con un sulfuro en presencia de un ácido, como se describe en las patentes de Estados Unidos núms. 3,959,106 y 4,715,898. Los grupos sulfonio se pueden introducir en las cadenas principales de poliéster descritas mediante el uso de condiciones de reacción similares.

De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal comprende además grupos de sales de amina catiónicas que se derivan de grupos amino colgantes y/o terminales. Por “terminal y/o colgante” se entiende que los grupos amino primarios y/o secundarios están presentes como un sustituyente que es colgante o está en la posición terminal de la cadena principal polimérica, o, alternativamente, es un sustituyente de grupo terminal de un grupo que es colgante y/o terminal de la cadena principal polimérica. En otras palabras, no se requiere que los grupos amino de los que se derivan los grupos de sales de amina catiónicas estén dentro de la cadena principal polimérica. Los grupos amino colgantes y/o terminales pueden tener las siguientes estructuras (I) o (II):

(I) —NHR

y/o



(II)

en donde R representa H o alquilo C_1 a C_{18}; R^1, R^2, R^3 y R^4 son iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente H o alquilo C_1 a C_4; y X y Y pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente un grupo hidroxilo y/o un grupo amino.

Como se usa junto con las estructuras (I) y (II), “alquilo” significa grupos hidrocarbonados monovalentes alquilo y aralquilo, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados. Los grupos alquilo pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más heteroátomos, por ejemplo, átomos que no son de carbono, ni de hidrógeno tales como uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre.

Los grupos amino colgantes y/o terminales representados por las estructuras (I) y (II) anteriores se pueden derivar de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en amoniaco, metilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-hidroxietil etilendiamina, dietilentriamina y mezclas de los mismos. Uno o más de estos compuestos reacciona con uno o más de los polímeros descritos anteriormente, por ejemplo, un polímero de poliepóxido, donde el anillo de los grupos epoxi se abre mediante la reacción con una poliamina, para proporcionar de esta manera grupos amino terminales y grupos hidroxilo secundarios.

De acuerdo con la presente invención, los grupos amino terminales tienen una estructura (II) en donde X y Y comprenden grupos amino primarios (por ejemplo, el grupo amino se deriva de dietilentriamina). Se debe entender que en este caso, antes de la reacción con el polímero, los grupos amino primarios se pueden bloquear, por ejemplo, mediante la reacción con una cetona tal como metilisobutil cetona, para formar la dicetimina. Tales cetiminas son las descritas en la patente de Estados Unidos núm. 4,104,147, columna 6, línea 23 a columna 7, línea 23. Los grupos cetimina se pueden descomponer al dispersar el producto de reacción amina-epoxi en agua, para proporcionar de esta manera grupos de amina primaria libres como sitios de reacción de curado.

De acuerdo con la presente invención, las aminas de las que se derivan los grupos amino colgantes y/o terminales comprenden grupos de aminas primarias y/o secundarias de manera que los hidrógenos activos de dichas aminas se consumirán mediante la reacción con el agente de curado de tipo poliisocianato alifático bloqueado al menos

parcialmente para formar grupos o enlaces de urea durante la reacción de curado.

Se debe entender que los hidrógenos activos asociados con el polímero formador de película principal pueden incluir cualquier hidrógeno activo que sea reactivo con isocianatos a temperaturas suficientes para curar la composición de recubrimiento electrodepositable como se analizó anteriormente *(es decir,* a temperaturas iguales o más abajo de 182,2 °C (360 °F)). Los hidrógenos activos típicamente se derivan de grupos hidroxilo reactivos, y aminos primarios y secundarios, que incluyen grupos mixtos tales como hidroxilo y amino primario. De acuerdo con la presente invención, al menos una porción de los hidrógenos activos se puede derivar de grupos hidroxilo que comprenden grupos hidroxilo fenólicos. De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal tiene un contenido de hidrógeno activo de ≥ 1 miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de sólidos de la mezcla de resina, tal como un contenido de hidrógeno activo de ≤ 4 miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de sólidos de la mezcla de resina. De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal puede tener un contenido de hidrógeno activo que varía entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, el polímero formador de película principal puede tener un contenido de hidrógeno activo que varía de 2 a 3 miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de sólidos de la mezcla de resina.

El grado de formación de grupos de sales catiónicas debería ser de manera que cuando la resina se mezcle con un medio acuoso y otros ingredientes, se forme una dispersión estable de la composición de recubrimiento electrodepositable. Por "dispersión estable" se entiende una que no sedimenta o se puede volver a dispersar fácilmente si se produce alguna sedimentación. Por otra parte, la dispersión debe ser de carácter catiónico suficiente para que las partículas de resina dispersas se electrodepositen sobre un cátodo cuando se establece un potencial eléctrico entre un ánodo y un cátodo sumergidos en la dispersión acuosa.

De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal en la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención puede comprender ≥0,1 miliequivalentes de grupo de sal catiónica por gramo de sólidos de la mezcla de resina, y el polímero formador de película principal puede comprender ≤3,0 miliequivalentes de grupo de sal catiónica por gramo de sólidos de la mezcla de resina. De acuerdo con la presente invención, los miliequivalentes de grupo de sal catiónica por gramo de sólidos de la mezcla de resina en el polímero formador de película principal pueden variar entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, la composición de recubrimiento electrodepositable puede comprender de 0,1 a 0,7 miliequivalentes de grupo de sal catiónica por gramo de sólidos de la mezcla de resina.

Por otra parte, el polímero formador de película principal típicamente se encuentra no gelificado, con un peso molecular promedio en número ≥ 2000. De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal se encuentra no gelificado y tiene un peso molecular promedio en número de ≤ 15 000. De acuerdo con la presente invención, el peso molecular promedio del polímero formador de película principal puede variar entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, el peso molecular promedio del polímero formador de película principal puede variar de 5000 a 10 000. Como se usa en la presente descripción, "no gelificado" significa un polímero que está sustancialmente libre de reticulación, y antes de la formación del grupo de sal catiónica, la resina tiene una viscosidad intrínseca medible cuando se disuelve en un solvente adecuado. Por el contrario, una resina gelificada, que tiene un peso molecular esencialmente infinito, tendría una viscosidad intrínseca demasiado alta para medirla.

De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de ≥ 40 % en peso en base al peso de los sólidos totales de la mezcla de resina presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable. De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad de ≤ 95 % en peso en base al peso de los sólidos totales de la mezcla de resina presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable. De acuerdo con la presente invención, el por ciento en peso del polímero formador de película principal en la composición de recubrimiento electrodepositable puede variar entre cualquier combinación de valores que se mencionaron en las oraciones anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, el polímero formador de película principal puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad que varía de 50 % a 75 % en peso en base al peso de los sólidos totales de la mezcla de resina presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable.

De acuerdo con la presente invención, los polímeros formadores de película principales se pueden seleccionar de polímeros acrílicos catiónicos tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 3,455,806 y 3,928,157. De acuerdo con la presente invención, el polímero formador de película principal se puede seleccionar de los polímeros descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 6,165,338 y 4,543,376. De acuerdo con la presente invención, los polímeros formadores de película principales se pueden seleccionar de polímeros que contienen grupos hidroxi que incluyen, sin limitación, los productos de reacción de: (i) bisfenol A y óxido de etileno, (ii) bisfenol A y óxido de propileno, (iii) bisfenol A y diaminas de óxido de polietileno y/u óxido de polipropileno, y/o (iv) bisfenol A y bisfenol A diglicidal. De acuerdo con la presente invención, los polímeros formadores de película principales pueden ser

polímeros que contienen grupos de sales de amina que incluyen, sin limitación, los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 3,663,389; 3,984,299; 3,947,338; 3,947,339; y 4,116,900. Las aminas primarias o secundarias adecuadas incluyen, sin limitación, metiletanolamina, dietanolamina, dietilentriamina, dicetimina, dietilamina, dimetilamina, otras dialquilaminas, aminopropil dietanoles amina o sus combinaciones. Generalmente, estos polímeros que contienen grupos de sales de amina se usan en combinación con un agente de curado de tipo isocianato bloqueado. El isocianato se puede bloquear completamente como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 3,984,299 o el isocianato se puede bloquear parcialmente y reaccionar con la cadena principal polimérica tal como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 3,947,338. Además, las composiciones de un componente como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 4,134,866 y DE-OS núm. 2,707,405 pueden usarse como la resina formadora de película principal.

Además de los polímeros que contienen grupos de sales de amina, también se pueden emplear polímeros que contienen grupos de sales de amonio cuaternarias. Los ejemplos de estos polímeros son los que se forman mediante la reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria. Tales polímeros se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 3,962,165; 3,975,346; y 4,001,101. Los ejemplos de otros polímeros catiónicos son los polímeros que contienen grupos de sales de sulfonio ternarias y los polímeros que contienen grupos de sales de fosfonio cuaternarias tales como los descritos en las patentes de Estados Unidos núms. 3,793,278 y 3,984,922, respectivamente. Además, pueden usarse polímeros formadores de película que se curan mediante transesterificación tal como se describe en la Solicitud Europea núm. 12463. Además, pueden usarse composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich tales como se describió en la patente de Estados Unidos Núm. 4,134,932.

Como se indicó anteriormente, además del (a) polímero formador de película principal, la mezcla de resina comprende además (b) un agente de curado (agente de reticulación) que es reactivo con los grupos funcionales reactivos, tales como grupos hidrógeno activos, en el polímero formador de película principal. Los agentes de curado que pueden usarse con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, uretano, isocianato, éster o sus combinaciones.

Se debe entender que los ejemplos no limitantes de agentes de curado de tipo uretano incluyen los productos de (i) una reacción de amina-carbonato y/o (ii) una reacción de isocianato-alcohol.

Los ejemplos no limitantes de carbonatos cíclicos adecuados que pueden usarse para formar el agente de curado de tipo uretano incluyen, sin limitación, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno o sus combinaciones. Los ejemplos no limitantes de carbonatos acíclicos adecuados que pueden usarse para formar el uretano incluyen, sin limitación, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo, carbonato de dipropilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de dibutilo o sus combinaciones. De acuerdo con la presente invención, el carbonato acíclico puede comprender carbonato de dimetilo. Los ejemplos no limitantes de aminas adecuadas que pueden usarse para formar el uretano incluyen, sin limitación, dietilentriamina, dipropilentriamina, bis-hexametilentriamina, isoforona diamina, 4'-bis-aminociclohexilamina, xililendiamina, N-hidroxietiletilendiamina, hexametilentriamina, trisaminoetilamina o sus combinaciones. De acuerdo con la presente invención, el agente de curado puede ser un producto de reacción de una poliamina y un carbonato cíclico, y las aminas primarias de la poliamina pueden reaccionar con el carbonato cíclico. De acuerdo con la presente invención, el producto de reacción de la poliamina y el carbonato cíclico puede reaccionar después con un polímero epoxifuncional tal como los usados para preparar el vehículo principal y/o el vehículo de trituración. Específicamente, la amina secundaria del producto de reacción puede reaccionar con el grupo epoxifuncional del polímero epoxifuncional.

Los ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados que pueden usarse para formar el agente de curado de tipo uretano incluyen, sin limitación, tolueno diisocianato, metilen difenil 4,4'-diisocianato, isoforona diisocianato, hexametilen diisocianato, xilileue diisocianato, tetrametilxililen diisocianato, diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como 1,4-tetrametilen diisocianato, norbornano diisocianato, y 1,6-hexametilen diisocianato, isoforona diisocianato y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil isocianato), diisocianatos aromáticos tales como p-fenilen diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato y 2,4- o 2,6-tolueno diisocianato, poliisocianatos superiores tales como trifenilmetano-4,4',4"-triisocianato, 1,2,4-benceno triisocianato y polimetilen polifenil isocianato, y trímeros de 1,6-hexametilendiisocianato, o sus combinaciones. Se debe señalar que los dímeros, trímeros y materiales funcionales superiores de estos isocianatos también pueden usarse en la presente invención. Los ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados que pueden usarse para formar el uretano incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, éteres de glicol y otros alcoholes.

Como se indicó anteriormente, los agentes de curado adecuados para polímeros que contienen grupos de sales de amina, polímeros acrílicos catiónicos y/o polímeros que contienen grupos hidroxi incluyen isocianatos así como también isocianatos bloqueados. Se debe señalar que, como se usa en la presente descripción, "isocianatos" también incluye poliisocianatos y viceversa. El agente de curado de tipo poliisocianato puede ser un poliisocianato completamente bloqueado sustancialmente sin grupos isocianato libres, o puede estar parcialmente bloqueado y reaccionar con la cadena principal de la resina como se describe en la patente de Estados Unidos 3,984,299. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático, un poliisocianato aromático o sus combinaciones. De acuerdo con la presente invención, pueden usarse diisocianatos, aunque pueden usarse otros poliisocianatos superiores en su

lugar de o en combinación con diisocianatos.

También pueden usarse prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles tales como neopentilglicol y el trimetilolpropano o con polioles poliméricos tales como dioles y trioles de policaprolactona (relación de equivalentes de NCO/OH mayor que uno). Se puede usar una mezcla de difenilmetano-4,4'-diisocianato y polimetilen polifenil isocianato.

Se puede usar cualquier alcohol o poliol adecuado como agente de bloqueo para el poliisocianato en la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención siempre y cuando el agente se desbloquee a la temperatura de curado y siempre que no se forme un producto gelificado. Por ejemplo, los alcoholes adecuados incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol, alcohol isopropílico, butanol, 2-etilhexanol, butoxietanol, hexiloxietanol, 2-etilhexiloxietanol, n-butanol, ciclohexanol fenilcarbinol, metilfenilcarbinol, etilenglicol monobutiléter, dietilenglicol monobutiléter, etilenglicol monometiléter, propilenglicol monometiléter o sus combinaciones.

De acuerdo con la presente invención, el agente de bloqueo comprende uno o más 1,3-glicoles y/o 1,2-glicoles. De acuerdo con la presente invención, el agente bloqueante puede comprender uno o más 1,2-glicoles, típicamente uno o más 1,2-glicoles C_3 a C_6. Por ejemplo, el agente bloqueante se puede seleccionar de al menos uno de 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,2-pentanodiol, timetilpentano diol y/o 1,2-hexanodiol.

Otros agentes bloqueantes adecuados incluyen oximas tales como metil etil cetoxima, acetona oxima y ciclohexanona oxima y lactamas tales como épsilon-caprolactama.

Como se indicó anteriormente, el agente de curado que se usa en la presente invención puede ser un agente de curado de tipo éster. Se debe señalar que, como se usa en la presente descripción, “éster” también incluye poliésteres. En consecuencia, el agente de curado de tipo éster puede ser un agente de curado de tipo poliéster. Los agentes de curado de tipo poliéster adecuados incluyen materiales que tienen más de un grupo éster por molécula. Los grupos éster están presentes en una cantidad suficiente para efectuar la reticulación, por ejemplo, a temperaturas de hasta 250 °C y tiempos de curado de hasta 90 minutos. Se debe entender que las temperaturas de curado y los tiempos de curado aceptables dependerán de los sustratos a recubrir y sus usos finales.

Los compuestos generalmente adecuados como el agente de curado de tipo poliéster pueden ser poliésteres de ácidos policarboxílicos. Los ejemplos no limitantes incluyen bis(2-hidroxialquil)ésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como bis(2-hidroxibutil)azelato y bis(2-hidroxietil)tereftalato; tri(2-etilhexanoil)trimelitato; y poli(2-hidroxialquil)ésteres de semiésteres ácidos preparados a partir de un anhídrido de ácido dicarboxílico y un alcohol, que incluye alcoholes polihídricos. Este último tipo es adecuado para proporcionar un poliéster con una funcionalidad final de más de 2. Un ejemplo adecuado incluye un poliéster preparado haciendo reaccionar primero cantidades equivalentes del anhídrido de ácido dicarboxílico (por ejemplo, anhídrido succínico o anhídrido ftálico) con un alcohol trihídrico o tetrahídrico, tal como glicerol, trimetilolpropano o pentaeritritol, a temperaturas más abajo de 150 °C, y haciendo reaccionar después el poliéster ácido con al menos una cantidad equivalente de un epoxi alcano, tal como 1,2-epoxi butano, óxido de etileno u óxido de propileno. El agente de curado de tipo poliéster (ii) puede comprender un anhídrido. Otro poliéster adecuado comprende un tereftalato inferior de polialquilenglicol terminado en 2-hidroxiaquilo.

De acuerdo con la presente invención, el agente de curado de tipo poliéster puede comprender al menos un grupo éster por molécula en el que el átomo de carbono adyacente al hidroxilo esterificado tiene un grupo hidroxilo libre.

También es adecuado el poliéster tetrafuncional preparado a partir del semiéster intermedio preparado mediante la reacción de anhídrido trimelítico y propilenglicol (relación molar 2:1), después mediante la reacción del producto intermedio con 1,2-epoxi butano y el éster glicidílico de ácidos monocarboxílicos ramificados.

De acuerdo con la presente invención, cuando la resina que contiene hidrógeno activo comprende grupos de sales catiónicas, el agente de curado de tipo poliéster puede estar sustancialmente libre de ácido. Para los propósitos de la presente invención, “sustancialmente libre de ácido” significa que tiene menos de 0,2 meq/g de ácido. Para los sistemas acuosos, por ejemplo para el electrorrecubrimiento catódico, de composiciones de recubrimiento, los agentes de curado de tipo poliéster adecuados pueden incluir poliésteres no ácidos preparados a partir de un anhídrido de ácido policarboxílico, uno o más glicoles, alcoholes, monoéteres de glicol, polioles y/o monoepóxidos.

Los anhídridos policarboxílicos adecuados pueden incluir anhídridos de ácidos dicarboxílicos, tales como anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, dianhídrido 3,3’,4,4’-benzofenonatetracarboxílico y dianhídrido piromelítico. Se pueden usar mezclas de ácidos y/o anhídridos.

Los alcoholes adecuados pueden incluir alcoholes lineales, cíclicos o ramificados. Los alcoholes pueden ser de naturaleza alifática, aromática o aralifática. Como se usa en la presente descripción, los términos glicoles y monoepóxidos pretenden incluir compuestos que contienen no más de dos grupos de alcohol por molécula que pueden reaccionar con funciones de ácido carboxílico o anhídrido más abajo de la temperatura de 150 °C.

Los monoepóxidos adecuados pueden incluir ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados. Además, pueden usarse óxidos de alquileno, tales como óxido de etileno u óxido de propileno. Los glicoles adecuados pueden incluir, por ejemplo, etilenglicol y polietilenglicoles, propilenglicol y polipropilenglicoles y 1,6-hexanodiol. Se pueden usar mezclas de glicoles.

Los poliésteres no ácidos se pueden preparar, por ejemplo, mediante la reacción, en una o más etapas, de anhídrido trimelítico (TMA) con ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados en una relación molar de 1:1,5 a 1:3, si se desea con la ayuda de un catalizador de esterificación tal como octoato estannoso o bencil dimetilamina, a temperaturas de 50-150 °C. Adicionalmente, el anhídrido trimelítico puede reaccionar con 3 equivalentes molares de un monoalcohol tal como 2-etilhexanol.

Alternativamente, el anhídrido trimelítico (1 mol) puede reaccionar primero con un glicol o un glicol monoalquil éter, tal como el etilenglicol monobutil éter en una relación molar de 1:0,5 a 1:1, después de lo cual el producto se deja reaccionar con 2 moles de ésteres glicidílicos de ácidos monocarboxílicos ramificados. Además, el anhídrido de ácido policarboxílico, (es decir, aquellos que contienen dos o tres funciones carboxílicas por molécula) o una mezcla de anhídridos de ácidos policarboxílicos puede reaccionar simultáneamente con un glicol, tal como 1,6-hexanodiol y/o glicol monoéter y monoepóxido, después de lo cual el producto puede reaccionar con monoepóxidos, si se desea. Para composiciones acuosas, estos poliésteres no ácidos también se pueden modificar con poliaminas tales como dietilentriamina para formar poliésteres de amida. Dichos poliésteres "modificados con amina" se pueden incorporar en los aductos de amina lineales o ramificados descritos anteriormente para formar ésteres de aductos de amina autocurables.

Los poliésteres no ácidos de los tipos descritos anteriormente típicamente son solubles en solventes orgánicos, y típicamente se pueden mezclar fácilmente con la resina formadora de película principal descrita anteriormente.

Los poliésteres adecuados para el uso en un sistema acuoso o mezclas de tales materiales se dispersan en agua típicamente en presencia de resinas que comprenden grupos de sales catiónicas.

De acuerdo con la presente invención, los agentes de curado de tipo poliisocianato pueden usarse junto con los polímeros catiónicos formadores de película principales en cantidades de ≥ 5 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina del baño de electrodeposición. De acuerdo con la presente invención, los agentes de curado de tipo poliisocianato pueden usarse junto con los polímeros catiónicos formadores de película principales en cantidades de ≤ 60 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina del baño de electrodeposición. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de polímero formador de película principal puede variar entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, los agentes de curado de tipo poliisocianato pueden usarse junto con los polímeros catiónicos formadores de película principales en una cantidad que varía de 20 % a 50 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina del baño de electrodeposición. Se pueden usar otros agentes de curado en cantidades similares.

De acuerdo con la presente invención, el agente de curado que se puede usar en la composición de electrorrecubrimiento es el agente de curado que se describe en la patente de Estados Unidos núm. 5,902,473.

Se entiende que un experto en la técnica puede determinar un agente de curado apropiado para un polímero formador de película principal particular en base a la funcionalidad del polímero formador de película principal.

De acuerdo con la presente invención, al menos una porción del agente de curado se puede unir químicamente al polímero formador de película principal. De acuerdo con la presente invención, el agente de curado puede que no se una químicamente al polímero formador de película principal y se añada como aditivo a la composición de recubrimiento electrodepositable.

La pasta de pigmento puede tener uno o más pigmentos, un polímero dispersable en agua y, opcionalmente, aditivos tales como tensioactivos, agentes humectantes, catalizadores, auxiliares de dispersión o sus combinaciones. Se debe señalar que el polímero dispersable en agua de la pasta de pigmento puede ser igual o diferente al polímero formador de película principal en la mezcla de resina. La composición de pigmento que se usa en la pasta de pigmento puede ser del tipo convencional que comprende pigmentos de, por ejemplo, óxidos de hierro, cromato de estroncio, negro de carbón, polvo de carbón, dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, así como también pigmentos de color tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio, amarillo de cromo y similares. De acuerdo con la presente invención, la composición de pigmento puede comprender pigmentos con efecto tales como, pero sin que se limiten a, pigmentos electroconductores y/o fotocrómicos. El contenido de pigmento de la dispersión generalmente se expresa como una relación de pigmento respecto a resina. En la práctica de la invención, cuando se emplea pigmento, la relación de pigmento respecto a resina está generalmente dentro del intervalo de aproximadamente 0,02:1 a 1:1. Los otros aditivos mencionados anteriormente generalmente están en la dispersión en cantidades de aproximadamente 0,01 % a 3 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina.

El primer y segundo componentes del baño de electrodeposición se dispersan juntos en un medio acuoso que comprende agua y, generalmente, solventes coalescentes para formar el baño de electrodeposición. Los solventes

coalescentes útiles que pueden usarse en el baño de electrodeposición incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y/o cetonas. De acuerdo con la presente invención, los solventes coalescentes incluyen alcoholes, polioles y cetonas. Los solventes coalescentes específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno y propilenglicol y los éteres monoetílico, monobutílico y monohexílico de etilenglicol. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de solvente coalescente que se usa en el baño de electrodeposición puede ser ≥ 0,01 % en peso en base al peso total del promedio acuoso que se usa para preparar el baño de electrodeposición. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de solvente coalescente que se usa en el baño de electrodeposición puede ser ≤ 25 % en peso en base al peso total del promedio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición. De acuerdo con la presente invención, la cantidad de solvente coalescente que se usa en el baño de electrodeposición puede variar entre cualquier combinación de valores, que se mencionaron en las oraciones anteriores, incluidos los valores mencionados. Por ejemplo, la cantidad de solvente coalescente que se usa en el baño de electrodeposición puede variar de 0,05 % a 5 % en peso en base al peso total del promedio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición.

De acuerdo con la presente invención, la composición de recubrimiento electrodepositable puede estar sustancialmente libre de estaño. Como se usa en la presente descripción, una composición de recubrimiento electrodepositable está sustancialmente libre de estaño si el estaño está presente en una cantidad de menos de 0,1 % en peso, en base al peso total de los sólidos de la resina. La composición de recubrimiento electrodepositable puede estar esencialmente libre de estaño. Como se usa en la presente descripción, una composición de recubrimiento electrodepositable puede estar esencialmente libre de estaño si el estaño está presente en una cantidad de menos de 0,01 % en peso, en base al peso total de los sólidos de la resina. La composición de recubrimiento electrodepositable puede estar completamente libre de estaño. Como se usa aquí, una composición de recubrimiento electrodepositable está completamente libre de estaño si el estaño no está presente en la composición, es decir, 0,00 % en peso, en base a los sólidos totales de la resina.

Como se indicó anteriormente, el aducto poliamina-dialdehído puede estar en forma de un aditivo que se añade a una composición de recubrimiento electrodepositable. De acuerdo con la presente invención, el aditivo se puede añadir “puro”, es decir, se añade directamente a la composición de recubrimiento electrodepositable sin mezclar previamente o reaccionar con los otros componentes que comprenden la composición de recubrimiento electrodepositable. Por ejemplo, el aditivo se puede añadir “puro” a un baño de electrodeposición y/o a componentes que se usan para formar el baño de electrodeposición (*por ejemplo*, mezcla de resina y/o pasta de pigmento). De acuerdo con la presente invención, el aditivo se puede añadir a un promedio acuoso antes de añadir el promedio acuoso al baño de electrodeposición. Por ejemplo, el aditivo se puede añadir a un promedio acuoso, que se añade al baño de electrodeposición después de preparar el baño de electrodeposición *(es decir,* se añade después). De acuerdo con la presente invención, el aditivo se puede añadir “puro” a la mezcla de resina y/o a la pasta de pigmento antes de dispersar la mezcla de resina y/o la pasta de pigmento en un medio acuoso. En otras palabras, el aditivo se puede añadir a la mezcla de resina y/o a la pasta de pigmento antes de la formación del baño de electrodeposición.

La composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención se pueden aplicar sobre varios sustratos. En consecuencia, la presente invención se dirige además a un sustrato que se recubre, al menos en parte, con la composición de recubrimiento electrodepositable descrita en la presente descripción. Se debe entender que la composición de recubrimiento por electrorrecubrimiento se puede aplicar sobre un sustrato como una monocapa o como una capa de recubrimiento en un compuesto de recubrimiento multicapas. Los ejemplos no limitantes de un sustrato adecuado pueden incluir un metal, una aleación metálica y/o un sustrato que se ha metalizado, tal como el plástico niquelado. Por ejemplo, el metal o la aleación metálica pueden incluir aluminio y/o acero. De acuerdo con la presente invención, el acero puede ser acero laminado en frío, acero electrogalvanizado y acero galvanizado por inmersión en caliente. De acuerdo con la presente invención, al menos una porción de la superficie de la superficie metálica sobre la que se aplica el recubrimiento se puede tratar previamente con fosfato, tal como fosfato de zinc. De acuerdo con la presente invención, el sustrato recubierto puede comprender una porción de un vehículo tal como una carrocería de vehículo (por ejemplo, sin limitación, la puerta, el panel de la carrocería, la tapa del maletero, el panel del techo, el capó y/o el techo) y/o el bastidor de un vehículo. Como se usa en la presente descripción, el término “vehículo” o variaciones del mismo incluyen, pero no se limita a, vehículos terrestres civiles, comerciales y militares, tales como automóviles y camiones.

En dependencia del sustrato, la composición de recubrimiento electrodepositable se puede aplicar *(es decir,* se electrodeposita) sobre un sustrato mediante el uso de un voltaje que puede variar de 1 voltio a varios miles de voltios. De acuerdo con la presente invención, el voltaje que se usa varía de 50 voltios a 500 voltios. Por otra parte, la densidad de la corriente puede estar entre 0,5 amperios y 5 amperios por pie cuadrado. Sin embargo, se entenderá que la densidad de la corriente tiende a disminuir durante la electrodeposición, lo que es un indicio de la formación de una película aislante.

Después de aplicar el recubrimiento sobre el sustrato mediante electrodeposición, el recubrimiento se puede curar al menos parcialmente mediante el horneado del sustrato a una temperatura elevada que oscila entre 90 °C a 260 °C durante un período de tiempo que oscila de 1 minuto a 60 minutos. El grosor del recubrimiento puede ser de 5 µm a 60 µm, tal como 10 µm a 30 µm.

La composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención se puede usar en una capa de electrorrecubrimiento que es parte de un compuesto de recubrimiento multicapas que comprende un sustrato con varias capas de recubrimiento. Las capas de recubrimiento podrían incluir una capa de pretratamiento, tal como una capa de fosfato (por ejemplo, una capa de fosfato de zinc), una capa de electrorrecubrimiento que resulta de la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención, y capas de acabado adecuadas *(por ejemplo,* capa base, capa de recubrimiento transparente, monocapa pigmentada y composiciones compuestas de color más transparencia). Se entiende que las capas de acabado adecuadas incluyen cualquiera de las conocidas en la técnica, y cada una puede ser independientemente a base de agua, a base de solvente, en forma de partículas sólidas (es decir, una composición de recubrimiento en polvo), o en forma de una suspensión de polvo. La capa de acabado incluye típicamente un polímero formador de película, material de reticulación y, si es una capa base o una monocapa coloreada, uno o más pigmentos. De acuerdo con la presente invención, la capa de imprimación se dispone entre la capa de electrorrecubrimiento y la capa de recubrimiento base. De acuerdo con la presente invención, una o más de las capas superiores se aplican sobre una capa subyacente sustancialmente no curada. Por ejemplo, se puede aplicar una capa de recubrimiento transparente sobre al menos una porción de una capa de recubrimiento base sustancialmente no curada (húmedo sobre húmedo) y ambas capas se pueden curar simultáneamente en un proceso aguas abajo.

Por otra parte, las capas de recubrimiento superior se pueden aplicar directamente sobre la capa de recubrimiento electrodepositable. En otras palabras, el sustrato carece de una capa de imprimación. Por ejemplo, una capa de recubrimiento base se puede aplicar directamente sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento electrodepositable.

También se entenderá que las capas de acabado se pueden aplicar sobre una capa subyacente a pesar del hecho de que la capa subyacente no se ha curado completamente. Por ejemplo, se puede aplicar una capa de recubrimiento transparente sobre una capa de recubrimiento base aunque la capa de recubrimiento base no se haya sometido a una etapa de curado. Ambas capas se pueden curar después durante una etapa de curado posterior, y de esta manera se elimina la necesidad de curar la capa de recubrimiento base y la capa de recubrimiento transparente por separado.

De acuerdo con la presente invención, pueden estar presentes ingredientes adicionales tales como colorantes y rellenos en las diversas composiciones de recubrimiento de las que resultan las capas de acabado. Se puede usar cualquier colorante y relleno adecuados. Por ejemplo, el colorante se puede añadir al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un solo colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención. Se debe señalar que, en general, el colorante puede estar presente en una capa del compuesto multicapas en cualquier cantidad suficiente para impartir la propiedad, el efecto visual y/o de color deseados.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, tintes y tinturas, tales como los usados en la industria de pinturas y/o enumerados en la Asociación de fabricantes de colores secos (Dry Color Manufacturers Association, DCMA), así como también composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable bajo las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar a los recubrimientos por trituración o mezclado simple. Los colorantes se pueden incorporar por trituración al recubrimiento mediante el uso de un vehículo de trituración, tal como un vehículo de trituración acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la técnica.

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de dioxazina de carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lagos), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolo pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, dicetopirrolo pirrol rojo (“DPP rojo BO”), dióxido de titanio, negro de carbón, óxido de zinc, etcétera y pigmentos opacantes de UV orgánicos e inorgánicos tales como óxido de hierro, óxido de hierro rojo o amarillo transparente, azul de ftalocianina y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga de color" pueden usarse indistintamente.

Los ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, aquellos que son a base de solventes y/o acuosos tales como tintes ácidos, tintes azoicos, tintes básicos, tintes directos, tintes dispersos, tintes reactivos, tintes solventes, tintes de azufre, tintes mordientes, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbeno y trifenilmetano.

Ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en portadores a base de agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible comercialmente en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles comercialmente en Accurate Dispersions Division of Eastman Chemical, Inc.

Como se indicó anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de las nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o las partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/o

efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como menos de 70 nm o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir mediante la molienda de los pigmentos orgánicos o inorgánicos de partida con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas de ejemplo y los métodos para fabricarlas se identifican en la patente de Estados Unidos núm. 6,875,800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y trituración química (es decir, disolución parcial). Para minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas con resina. Como se usa en la presente, una "dispersión de nanopartículas recubiertas de resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Las dispersiones de ejemplo de nanopartículas recubiertas de resina y los métodos para fabricarlas se identifican en la Solicitud de Estados Unidos núm. 10/876,031 presentada el 24 de junio de 2004, y la Solicitud Provisional de los Estados Unidos núm. 60/482,167, presentada el 24 de junio de 2003.

De acuerdo con la presente invención, las composiciones de efectos especiales que pueden usarse en una o más capas del compuesto de recubrimiento multicapas incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, nacaramiento, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones para efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como reflectividad, opacidad o textura. Por ejemplo, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del recubrimiento cambia cuando el recubrimiento se observa en diferentes ángulos. Los ejemplos de composiciones de efectos de color se identifican en la patente de Estados Unidos núm. 6,894,086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en donde la interferencia sea el resultado de un diferencial del índice de refracción dentro del material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

De acuerdo con la presente invención, una composición fotosensible y/o una composición fotocrómica, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, se puede usar en varias capas en el compuesto multicapas. Las composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada exhibe un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. Por ejemplo, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y exhibir un color en un estado excitado. El cambio completo de color puede aparecer dentro de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Ejemplos de composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles incluyen tintes fotocrómicos.

De acuerdo con la presente invención, la composición fotosensible y/o la composición fotocrómica se puede asociar con y/o al menos unir parcialmente a, tal como por enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. Por el contrario de algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible puede migrar hacia fuera del recubrimiento y se cristaliza en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocrómica que se asocia con y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con la presente invención, tienen una migración mínima hacia fuera del recubrimiento. Los ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocrómicas y métodos para prepararlas se identifican en la Solicitud Provisional de los Estados Unidos con número de serie 10/892,919 presentada el 16 de julio de 2004.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto sorprendentemente que la presencia del aducto poliamina-dialdehído en una composición de recubrimiento electrodepositable da como resultado una reducción en la profundidad de los cráteres formados en el recubrimiento curado durante el curado de la composición de recubrimiento electrodepositable en comparación con una composición de recubrimiento electrodepositable que no incluye el aducto poliamina-dialdehído. La profundidad del cráter se puede analizar cualitativa o cuantitativamente. De acuerdo con la presente invención, la profundidad de los cráteres formados en el recubrimiento curado puede calificarse cualitativamente en una escala de 1 a 10 mediante inspección visual, con una calificación de 1 que representa cráteres significativamente profundos formados en el recubrimiento curado, una calificación de 2 a 9 que representa una profundidad decreciente de los cráteres formados en el recubrimiento curado a medida que aumenta la calificación y una calificación de 10 que indica que no hay formación de cráteres en el recubrimiento curado. En la presente descripción, como Figura 1, se incluyen diez fotografías de paneles que muestran la apariencia de los cráteres para cada valor de calificación de la escala y muestran una disminución de la profundidad del cráter a medida que aumenta la calificación. La inclusión del aducto poliamina-dialdehído en una composición de recubrimiento electrodepositable puede dar como resultado un recubrimiento curado que tiene una calificación mayor que el recubrimiento curado de una composición de recubrimiento electrodepositable que no incluyó el aducto poliamina-dialdehído.

Se puede realizar una medición cuantitativa de la profundidad del cráter mediante cualquier método de medición conocido en la técnica. Por ejemplo, se puede realizar una medición cuantitativa de la profundidad del cráter mediante la exploración del panel recubierto mediante el uso de un perfilómetro de aguja sin patín Mitutoyo Surftest SJ-402 para

examinar la topografía de los defectos de cráter en la capa de recubrimiento curado. A partir del perfil explorado del cráter, se midió el punto más alto del borde del cráter y el punto de profundidad más bajo de cada uno de los cráteres a cada lado del cráter y se determinó la diferencia para determinar la profundidad del cráter. El método de medición se describe con más detalle en los Ejemplos más abajo. La presencia del aducto poliamina-dialdehído en la composición de recubrimiento electrodepositable puede reducir la profundidad del cráter de los cráteres medida por un perfilómetro de aguja sin patín Mitutoyo Surftest SJ-402 en al menos 10 %, tal como al menos 25 %, tal como al menos 50 %, tal como al menos 75 %, tal como al menos 85 %, tal como al menos 90 % en comparación con una composición de recubrimiento comparativa que no incluye el aducto poliamina-dialdehído. La presencia del polímero de óxido de polibutileno en la composición de recubrimiento electrodepositable puede reducir la profundidad del cráter medida por un perfilómetro de aguja sin patín Mitutoyo Surftest SJ-402 a una profundidad del cráter de no más de 20 micras, tal como no más de 15 micras, tal como no más de 10 micras, tal como no más de 5 micras.

Adicionalmente, se ha descubierto sorprendentemente que la presencia del aducto poliamina-dialdehído en una composición de recubrimiento electrodepositable da como resultado un impacto negativo mínimo o nulo sobre la adhesión de una capa de recubrimiento aplicada subsecuentemente. Los recubrimientos formados a partir de la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención pueden tener una calificación de adhesión de al menos 2, tal como al menos 5, tal como al menos 7, tal como al menos 8, medido por la prueba de adhesión de alquido blanco que se describe en los Ejemplos más abajo. La combinación de la reducción de la profundidad del cráter y una buena adhesión resultantes del uso del aducto poliamina-dialdehído fue un resultado inesperado.

Además, la mejora en la cobertura del borde también puede ser resultado de la inclusión del aducto poliamina-dialdehído en una composición de recubrimiento electrodepositable.

Para los fines de la descripción detallada, se debe entender que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de en cualquier ejemplo operativo, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números como los que expresan valores, cantidades, porcentajes, intervalos, subintervalos y fracciones se pueden leer como precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos que se exponen en la siguiente especificación y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades que se desean obtener por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debe al menos interpretar a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales. Cuando se describe en la presente descripción un intervalo numérico cerrado o de extremo abierto, todos los números, valores, cantidades, porcentajes, subintervalos y fracciones dentro de o incluidos en el intervalo numérico se deben considerar específicamente incluidos y pertenecientes a la descripción original de esta solicitud como si estos números, valores, cantidades, porcentajes, subintervalos y fracciones se escribieran explícitamente en su totalidad.

A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene necesariamente determinados errores inherentes como resultado de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

Como se usa en la presente descripción, a menos que se indique de cualquier otra manera, un término en plural puede incluir su equivalente singular y viceversa, a menos que se indique de cualquier otra manera. Por ejemplo, aunque en la presente descripción se hace referencia a "una" poliamina, "un" dialdehído y "una" resina catiónica con funcionalidad amina, se puede usar una combinación (es decir, una pluralidad) de estos componentes. Además, en esta solicitud, el uso de "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, aunque "y/o" se pueda usar explícitamente en determinados casos.

Como se usa en la presente descripción, “que incluye”, “que contiene” y términos similares se entienden en el contexto de esta solicitud como sinónimos de “que comprende” y, por lo tanto, son de extremo abierto y no excluyen la presencia de elementos, materiales, ingredientes o etapas del método adicionales no descritos o no mencionados. Como se usa en la presente descripción, “que consiste de" se entiende en el contexto de esta solicitud como que excluye la presencia de cualquier elemento, ingrediente o etapa del método no especificado. Como se usa en la presente descripción, “se entiende que "consiste esencialmente en" en el contexto de esta solicitud para incluir los elementos, materiales, ingredientes o etapas del método que se especifican “y aquellos que no afectan materialmente la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s)” de lo que se describe.

Como se usa en la presente descripción, los términos “en”, “sobre”, “que se aplica en”, “que se aplica sobre”, “que se forma en”, “que se deposita en”, “que se deposita sobre”, significan que se forma, superpuesto, que se deposita o que se proporciona en pero no necesariamente en contacto con la superficie. Por ejemplo, una composición de recubrimiento electrodepositable “que se deposita sobre” un sustrato no excluye la presencia de una o más capas de recubrimiento intermedias de una composición igual o diferente ubicadas entre la composición de recubrimiento electrodepositable y el sustrato.

Como se emplea en la presente descripción, el término “poliol” o variaciones del mismo se refiere en sentido general a un material que tiene un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula.

Como se usa en la presente descripción, el término “polímero” se refiere en sentido general a prepolímeros, oligómeros y tanto homopolímeros como copolímeros. Se debe señalar que el prefijo “poli” se refiere a dos o más.

Como se usa en la presente descripción, “aducto” significa un producto de una adición directa de dos o más moléculas distintas, que da como resultado un único producto de reacción que contiene todos los átomos de todos los componentes.

Como se usa en la presente descripción, los “sólidos de la mezcla de resina” incluyen el aducto de poliamina-dialdehído, un agente de curado, una resina que se usa en la preparación del polímero formador de película principal y/o la pasta de pigmento, y cualquier componente(s) adicional(es) no pigmentado(s) dispersable(s) en agua, tal como, por ejemplo, el aducto de polieteramina, el polímero de óxido de polibutileno y el plastificante.

Mientras que las modalidades específicas de la invención se han descrito en detalle, los expertos en la técnica apreciarán que se podrían desarrollar varias modificaciones y alternativas a esos detalles a la luz de las enseñanzas generales de la descripción. En consecuencia, las disposiciones particulares descritas están destinadas a ser solo ilustrativas y no limitantes en cuanto al alcance de la invención, a la que se debe proporcionar la amplitud completa de las reivindicaciones adjuntas y todos y cada uno de los equivalentes de las mismas.

Ejemplos

Ejemplos de aductos de poliamina-dialdehído

Parte A: Preparación de una dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina

Un procedimiento general para preparar una dispersión resinosa con funcionalidad con amina catiónica es el siguiente:

#	Material	Cantidad (g)
1	Epon 828	376,0
2	Bisfenol A	148,3
3	Bisfenol A - aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	5,2
4	Metil isobutil cetona	15,2
5	Butil carbitol formal	59,6
6	Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,52
7	Dietilentriamina cetimina	235,9
8	Metil isobutil cetona	9,8
9	Metiletanolamina	0,1
10	Metil isobutil cetona	2,1

Las cargas 1 a 6 se añadieron a un matraz preparado para reflujo total con agitación bajo nitrógeno. La mezcla se calentó a una temperatura de 121 °C y se dejó que liberara calor (180 °C como máximo). La mezcla se mantuvo durante 1 hora y después se dejó enfriar a 112 °C. A una temperatura de 112 °C, se añadió rápidamente la carga 7 con un enjuague de carga 8. Después se añadió la carga 9 seguido de un enjuague de carga 10. Después, la mezcla se mantuvo a 125 °C durante dos horas.

Después se vertió 724,8 gramos de la mezcla resultante en una mezcla premezclada de agua desionizada (256,5 g) y ácido acético glacial (31,8 g) y la dispersión se agitó durante 1 hora. Después se añadió más agua desionizada (675,4 g) a la dispersión. Después, la metilisobutil cetona se eliminó de la dispersión al vacío a una temperatura de 60-70 °C.

Después se determinó el contenido de sólidos y el pH de la dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina resultante. El contenido de sólidos se determinó al añadir una cantidad de la dispersión a un plato de aluminio tarado,

registrar el peso de la dispersión y del plato, calentar el espécimen de prueba en el plato durante 60 minutos a 110 °C en un horno, permitir que el plato se enfríe, volver a pesar el plato para determinar la cantidad de contenido no volátil restante, y determinar el contenido de sólidos mediante la división del peso del contenido no volátil por el peso total de la muestra y multiplicación por 100. Este procedimiento se usó para determinar el contenido de sólidos en cada uno de los ejemplos más abajo. La dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina tenía un contenido de sólidos de 33,93 %. La resina catiónica con funcionalidad amina tenía un peso equivalente de amina teórico de 476,2 g/amina y un peso molecular promedio z de 11 000 g/mol.

La dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina que se prepara como se describió generalmente anteriormente se sometió además al siguiente procedimiento:

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina[1]	4350,3
2	Agua Desionizada	3149,7
3	90 % de ácido fórmico[2]	74,4

[1]Se Prepara de acuerdo con el proceso descrito anteriormente
[2]Disponible en, por ejemplo, BASF

Las cargas 1 y 2 se cargaron en un vaso de precipitados y la carga 3 se añadió lentamente a la mezcla con agitación durante aproximadamente un minuto. La dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina resultante tenía un contenido de sólidos de 20,4 %.

La dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina resultante se usó en los Ejemplos 1 a 5 más abajo.

Ejemplo 1 (relación 3:10 de aldehído a amina primaria)

Tabla 1

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina de la Parte A	495,47
2	Solución de glioxal al 40 % 1	4,53

[1]Solución de glioxal al 40 % en agua disponible de Aldrich Chemical Company

La carga 1 se cargó en un matraz con agitación. La Carga 2 se añadió al matraz rápidamente durante aproximadamente 15 segundos. La mezcla de reacción tenía una relación de 3:10 de grupos funcionales aldehído (del glioxal) respecto a grupos funcionales de amina primaria (de la resina catiónica). La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). La mezcla se calentó después a 80 °C y se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 2 horas. Después, la mezcla se dejó enfriar a una temperatura de 40ºC durante 1 hora con agitación y luego se vertió en un recipiente. El aducto de poliamina-dialdehído resultante tenía un peso molecular promedio z de 107 420 g/mol. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 20,6 %.

Ejemplo 2 (relación 1:2 de aldehído a amina primaria)

Tabla 2

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina de la Parte A	492,5
2	Solución de glioxal al 40 %[1]	7,5

[1]Solución de glioxal al 40 % en agua disponible de Aldrich Chemical Company

La carga 1 se cargó en un matraz con agitación. La Carga 2 se añadió al matraz rápidamente durante aproximadamente 15 segundos. La mezcla de reacción tenía una relación de 1:2 de grupos funcionales aldehído (del glioxal) respecto a grupos funcionales de amina primaria (de la resina catiónica). La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). La mezcla se calentó después a 80 °C y se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 2 horas. Después, la mezcla se dejó enfriar con agitación a una temperatura de 40 °C durante 1 hora y después se vertió en un recipiente. El aducto de poliamina-dialdehído resultante tenía un peso molecular promedio z de 440 228 g/mol. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 20,8 %.

Ejemplo 3 (relación 6,5:10 de aldehído a amina primaria)

Tabla 3

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina de la Parte A	7452,5
2	Solución de glioxal al 40 %[1]	147,5

[1]Solución de glioxal al 40 % en agua disponible de Aldrich Chemical Company

La carga 1 se cargó en un matraz con agitación. La Carga 2 se añadió al matraz rápidamente durante aproximadamente 30 segundos. La mezcla de reacción tenía una relación de 6,5:10 de grupos funcionales aldehído (del glioxal) respecto a grupos funcionales de amina primaria (de la resina catiónica). La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). La mezcla se calentó después a 80 °C y se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 2 horas. Después, la mezcla se dejó enfriar con agitación a una temperatura de 40 °C durante 3 horas y después se vertió en un recipiente. El aducto de poliamina-dialdehído resultante tenía un peso molecular promedio z de 730 754 g/mol. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 20,59 %.

Ejemplo 4 (relación 4:5 de aldehído a amina primaria)

Tabla 4

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina de la Parte A	488,11
2	Solución de glioxal al 40 %[1]	11,89
3	Agua Desionizada	524,70

[1]Solución de glioxal al 40 % en agua disponible de Aldrich Chemical Company

La carga 1 se cargó en un matraz con agitación. La Carga 2 se añadió al matraz rápidamente durante aproximadamente 15 segundos. La mezcla de reacción tenía una relación de 4:5 de grupos funcionales aldehído (del glioxal) respecto a grupos funcionales de amina primaria (de la resina catiónica). La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). La mezcla se calentó después a 80 °C y se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 2 horas. Durante la retención de 2 horas, se añadió la carga 3 según fue necesario para reducir la viscosidad de la mezcla. Después, la mezcla se dejó enfriar con agitación a una temperatura de 40 °C durante 1 hora y después se vertió en un recipiente. El aducto de poliamina-dialdehído resultante tenía un peso molecular promedio z de 631 882 g/mol. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 9,45 %.

Ejemplo 5 (relación 6,5:10 de aldehído a amina primaria)

Tabla 5

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina de la Parte A	500,0
2	Solución de glutaraldehído al 50 %[1]	13,67

[1]Solución de glutaraldehído al 50 % en agua disponible de Aldrich Chemical Company

La carga 1 se cargó en un matraz con agitación. La Carga 2 se añadió al matraz rápidamente durante aproximadamente 15 segundos. La mezcla de reacción tenía una relación de 6,5:10 de grupos funcionales aldehído (del glutaraldehído) respecto a grupos funcionales de amina primaria (de la resina catiónica). La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). La mezcla se calentó después a 80 °C y se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 2 horas. Después, la mezcla se dejó enfriar con agitación a una temperatura de 40 °C durante 1 hora y después se vertió en un recipiente. El aducto de poliamina-dialdehído resultante tenía un peso molecular promedio z de 398 763 g/mol. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 20,83 %.

Ejemplo 6 (relación 4:5 de aldehído a amina primaria)

Tabla 6

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Dispersión resinosa catiónica con funcionalidad amina de la Parte A	967,45
2	Solución de glutaraldehído al 50 %[1]	32,55

[1]Solución de glutaraldehído al 50 % en agua disponible de Aldrich Chemical Company

La carga 1 se cargó en un matraz con agitación. La Carga 2 se añadió al matraz rápidamente durante aproximadamente 15 segundos. La mezcla de reacción tenía una relación de 6,5:10 de grupos funcionales aldehído (del glutaraldehído) respecto a grupos funcionales de amina primaria (de la resina catiónica). La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C). La mezcla se calentó después a 80 °C y se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 2 horas. Después, la mezcla se dejó enfriar con agitación a una temperatura de 40 °C durante 1 hora y después se vertió en un recipiente. El aducto de poliamina-dialdehído resultante tenía un peso molecular promedio z de 396 981 g/mol. La dispersión resultante tenía un contenido de sólidos de 21,36 %.

Ejemplos de pintura

Preparación de la resina catiónica A

Tabla 7

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	DER 732[1-]	640,7
2	Bisfenol A	155,2
3	Butil carbitol formal[2]	7,96
4	Bencildimetil amina	1,50
5	Butil carbitol formal[2]	3,12
6	Butil carbitol formal[2]	49,5
7	JEFF AMINE D400[3]	160,5
8	Butil carbitol formal[2]	7,96
9	Diglicidil éter de bisfenol A[4]	17,4
10	Butil carbitol formal[2]	6,20
	Resina del producto de reacción de los materiales 1-10	913,5
11	Agua Desionizada	1065,8
12	Ácido Láctico (88 %)	47,8
13	Surfactante de cocoamina etoxilada[5]	59,3
15	Agua Desionizada	1243,7

[1]Resina epoxi alifática disponible en Dow Chemical Co.
[2]Disponible como MAZON 1651 de BASF Corporation
[3]Una resina de óxido de polipropileno que termina con aminas primarias disponible de Huntsman Corp.
[4]Disponible de Hexion Corporation como EPON 828
[5]Disponible de Solvay como Rhodameen C5

Las cargas 1, 2 y 3 se cargaron en un matraz de parte inferior redonda de 3 litros equipado con un agitador y una sonda de medición de temperatura y se cubrieron con N2. La mezcla se calentó a 130 °C. Las cargas 4 y 5 se mezclaron entre sí y se añadieron a la mezcla con el calor apagado. La mezcla liberó calor a 135 °C y se añadió calor según fuera necesario para mantener la temperatura a 135 °C durante aproximadamente dos horas. El peso equivalente de epóxido se comprobó cada 30 minutos y el aumento en el peso equivalente de epóxido se representó gráficamente con el tiempo. El calentamiento continuó a 135 °C durante el tiempo extrapolado para que el peso equivalente de epóxido de la mezcla alcanzara 1,232. Se eliminó el calor, se añadió la carga 6 y la mezcla en agitación se dejó enfriar a 100 °C durante un período de aproximadamente 20 minutos. Se añadió la carga 7 e inmediatamente después la carga 8 para enjuagar la línea en el reactor. Después de la liberación de calor, se aplicó calor para mantener la temperatura de reacción a 95 °C hasta que la viscosidad Gardner-Holdt de una muestra de resina diluida 50/50 en metoxipropanol fue “L”. Se añadió una mezcla de las cargas 9 y 10 y la mezcla se mantuvo a 95 °C hasta que la viscosidad Gardner-Holdt de una muestra de la resina diluida 50/50 en metoxipropanol fue “P-Q”. Se vertió 913,5 g de esta resina en una mezcla de 1065,8 g de agua desionizada y 47,8 g de una solución de ácido láctico al 88 % en agua a temperatura ambiente y se mezcló durante 45 minutos. Se añadió la carga 13 y la mezcla se agitó durante 40 minutos a temperatura ambiente. Después se añadió 1243,7 g de agua desionizada y la mezcla se agitó durante tres horas adicionales a temperatura ambiente. La dispersión acuosa final tenía un contenido de sólidos medido del 30,5 %, determinado como se describió anteriormente.

Preparación de la resina catiónica B

Tabla 8

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Diglicidil éter de bisfenol A[1]	241,1
2	Bisfenol A	73,5
3	Butil carbitol formal[2]	35,1
4	Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,24
5	Butil carbitol formal	60,1
6	Jeffamine D2000[3]	856,8
7	Butil carbitol formal	26,1
8	Surfactante de cocoamina etoxilada[4]	65,1
9	Butil carbitol formal	10,1
	Resina que se usa a partir del producto de reacción de los materiales 1-9	1258,7
10	Ácido Láctico (88 %)	40,05
11	Agua Desionizada	1288,7
12	Agua Desionizada	287,5

[1]Disponible de Hexion Corporation como EPON 828
[2]Disponible como MAZON 1651 de BASF Corporation
[3]Una resina de óxido de polipropileno terminada con aminas primarias disponible de Huntsman Chemical
[4]Disponible de Solvay como Rhodameen C5

Las cargas 1, 2 y 3 se añadieron a un matraz de parte inferior redonda de 3 litros equipado con un agitador y una sonda de medición de temperatura y se cubrieron con N2. La mezcla se calentó a 125 °C. El calor se apagó y se añadió la carga 4 y se dejó que la mezcla de reacción liberara calor, con adición de calor según se requirió para alcanzar 160 °C. Después, la mezcla de reacción se mantuvo a 160-170 °C durante 1 hora. El calor se apagó y se añadió la carga 5 y la mezcla se enfrió a 140 °C durante un período de aproximadamente 15 minutos. Se añadió la

carga 6 durante 10 minutos y la línea del reactor se enjuagó con la carga 7. Se dejó que la mezcla de reacción liberara calor, para alcanzar su temperatura máxima en aproximadamente 20 minutos. El calentamiento se restableció en la medida necesaria para aumentar la temperatura de reacción a 125-130 °C y después se mantuvo durante 3 horas. Se añadió la carga 8 al reactor y la línea en el reactor se enjuagó con la carga 9. La mezcla se agitó durante 15 minutos a 125-130 °C. Se vertió 1258,7 g de esta resina en una mezcla de 1288,7 g de agua desionizada y 40,1 g de una solución de ácido láctico al 88 % en agua a temperatura ambiente y se mezcló durante 45 minutos. Después se añadió 287,5 g de agua desionizada con agitación continua. La dispersión acuosa final tenía un contenido de sólidos medido del 45,0 %, determinado como se describió anteriormente.

Preparación de la resina catiónica C: Principal resina formadora de película

Este ejemplo describe la preparación de resinas catiónicas epoxi catiónicas, usadas como principal resina formadora de película, a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

Preparación del agente de reticulación

Tabla 9

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Dilaurato de dibutilestaño	1,3
2	Etilenglicol monobutiléter	945,44
3	Éter monobutílico de dietilenglicol	324,46
4	Metil isobutil cetona (mibc)	15,52
5	Isocianato[1]	1340,00
6	Metil isobutil cetona (mibc)	307,05

[1] Rubinate M, disponible de Huntsman Corporation

Las cargas 1, 2, 3 y 4 se añadieron a un matraz de parte inferior redonda de 4 bocas, equipado con un agitador y una sonda de medición de temperatura y se cubrieron con N2. La temperatura se elevó a 30 °C. La carga 5 se añadió gota a gota durante un período de 90 minutos, con control de la velocidad de modo que la temperatura aumente a aproximadamente 80 °C debido a la liberación de calor. Una vez completada la adición, se aplicó calor suavemente para ajustar la temperatura a 90 °C. Después, la mezcla se mantuvo a 90 °C durante 60 minutos. Se extrajo una muestra y la mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos adicionales mientras se obtenía un espectro R.I. No se detectó isocianato residual por R.I., y se añadió la carga 6 y la mezcla se dejó en agitación a 90 °C durante los 30 minutos finales.

Preparación de la resina catiónica C

Tabla 10

#	Material	Cantidad (g)
1	Diglicidil éter de bisfenol A[1]	614,68
2	Bisfenol A	265,42
3	MACOL 98 A MOD I[2]	125,0
4	Metil isobutil cetona (mibc)	20,5
5	Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,60
6	MACOL 98 A MOD I[2]	125,0
7	Metil isobutil cetona (mibc)	85,5
8	Agente de reticulación (ver arriba)	718,4
9	Cetimina[3]	57,01
10	N-metil-etanolamina	48,68
	Resina del producto de reacción de los materiales 1-10	1854,8
11	Ácido Sulfámico	40,52
12	Agua Desionizada	1193,2
13	Solución de colofonia[4]	16,5
14	Agua Desionizada	690,0
15	Agua Desionizada	223,3
16	Agua Desionizada	1100,0

[1]Resina epoxi disponible en Hexion Specialty Chemicals como EPON 828
[2]Aducto de óxido de etileno de bisfenol disponible de BASF Corporation
[3]MIBK dicetimina de dietilentriamina al 72,7 % en MIBK
[4]Solución de colofonia al 30 % en peso en dietilenglicol monobutil éter formal

Las cargas 1, 2, 3, 4 y 5 se cargaron en un matraz de parte inferior redonda de 4 bocas, equipado con un agitador y una sonda de medición de temperatura y se cubrieron con N2. La mezcla se calentó a 130 °C. Se dejó que la mezcla liberara calor a aproximadamente 150 °C. La temperatura se dejó caer a 145 °C y la mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se añadió la carga 6 mientras se dejaba enfriar la mezcla a 125°C y después se añadió la carga 7. Se añadieron las cargas 8, 9 y 10 y la mezcla se mantuvo a 122 °C durante dos horas. Se vertió 1854,8 g de esta resina en una mezcla de 1193,2 g de agua desionizada, 40,52 g de ácido sulfámico y 16,5 g de solución de colofonia a temperatura ambiente y se mezcló durante 45 minutos. Se añadió la carga 14 con agitación durante aproximadamente 30 minutos. Se añadió la carga 15 y se mezcló durante 30 minutos adicionales. Se añadió la carga 16 y se mezcló durante aproximadamente 15 minutos. Después, se destilaron 1100 g de agua y solvente al vacío a 60-65 °C. La dispersión acuosa final tenía un contenido de sólidos medido de 42,5 %, determinado como se describió anteriormente.

Preparación de las resinas catiónicas Cl y C2: Resinas formadoras de película principales

Este ejemplo describe la preparación de resinas epoxi catiónicas adicionales, usadas como las principales resinas formadoras de película, a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

Preparación del agente de reticulación

Tabla 11

#	Material	Cantidad (g)
1	Dilaurato de dibutilestaño	1,3
2	Etilenglicol monobutiléter	945,44
3	Éter monobutílico de dietilenglicol	324,46
4	Metil isobutil cetona (mibc)	15,52
5	Isocianato[1]	1340,00
6	Metil isobutil cetona (mibc)	307,05

[1]Rubinate M, disponible de Huntsman Corporation

Las cargas 1, 2, 3 y 4 se añadieron a un matraz de parte inferior redonda de 4 bocas, equipado con un agitador y una sonda de medición de temperatura y se cubrieron con N2. La temperatura se elevó a 30 °C. La carga 5 se añadió gota a gota durante un período de 90 minutos, con control de la velocidad de modo que la temperatura aumente a aproximadamente 80 °C debido a la liberación de calor. Una vez completada la adición, se aplicó calor suavemente para ajustar la temperatura a 90 °C. Después, la mezcla se mantuvo a 90 °C durante 60 minutos. Se extrajo una muestra y la mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos adicionales mientras se obtenía un espectro R.I. No se detectó isocianato residual por R.I., y se añadió la carga 6 y se agitó la mezcla a 90 °C durante unos últimos 30 minutos.

Preparación de las resinas catiónicas Cl y C2

Tabla 12

		Cl de resina	Resina C2
#	Material	Cantidad, g	Cantidad, g
1	Diglicidil éter de bisfenol A[1]	614,68	614,68
2	Bisfenol A	265,42	265,42
3	MACOL 98 A MOD I[2]	191,1	226,0
4	Metil isobutil cetona (mibc)	21,9	22,6
5	Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,60	0,6
6	Vorapel D3201[3]	58,9	24,0
7	Metil isobutil cetona (mibc)	84,2	83,5
8	Agente de reticulación (ver arriba)	718,4	718,4
9	Cetimina[4]	57,01	57,01
10	N-metil-etanolamina	48,68	48,68
	Resina del producto de reacción de los materiales 1-10	1854,8	1854,8
11	Ácido Sulfámico	40,52	40,52
12	Agua Desionizada	1193,2	1193,2
13	Solución de colofonia[5]	16,5	16,5
14	Agua Desionizada	690,0	690,0
15	Agua Desionizada	699,1	699,1
16	Agua Desionizada	1100,0	1100,0

[1]Resina epoxi disponible en Hexion Specialty Chemicals como EPON 828
[2]Aducto de óxido de etileno disponible en BASF Corporation
[3]Un polímero de óxido de polibutileno disponible en Dow Chemical Co.
[4]MIBK dicetimina de dietilentriamina a 72,7 % en MIBK
[5]Solución al 30 % en peso de colofonia en éter mono butílico de dietilenglicol formal.

Las cargas 1, 2, 3, 4 y 5 se cargaron en un matraz de parte inferior redonda de 4 bocas, equipado con un agitador y una sonda de medición de temperatura y se cubrieron con N2. La mezcla se calentó a 130 °C. Se dejó que la mezcla liberara calor a aproximadamente 150 °C. La temperatura se dejó caer a 145 °C y la mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Se añadió la carga 6 mientras se dejaba enfriar la mezcla a 125°C y después se añadió la carga 7. Se añadieron las cargas 8, 9 y 10 y la mezcla se mantuvo a 122 °C durante dos horas. Se vertió 1854,8 g de esta resina en una mezcla de 1193,2 g de agua desionizada, 40,52 g de ácido sulfámico y 16,5 g de solución de colofonia a temperatura ambiente y se mezcló durante 45 minutos. Se añadió la carga 14 con agitación durante aproximadamente 30 minutos. Se añadió la carga 15 y se mezcló durante 30 minutos adicionales. Se añadió la carga 16 y se mezcló durante aproximadamente 15 minutos. Después, se eliminó por destilación al vacío aproximadamente 1100 g de agua y solvente a 60-65 °C. La dispersión acuosa final tenía un contenido de sólidos medido de 38,0 %, determinado como se describió anteriormente. Las resinas catiónicas Cl y C2 contenían 3,10 % y 1,26 % de Vorapel D3201 en los sólidos de resina, respectivamente.

Pintura A - Ejemplo comparativo

Tabla 13

#	**Material**	**Cantidad (g)**
1	Resina catiónica A (aducto JEFFAMINE D400)	234,1
2	Butil carbitol formal[1]	10,7
3	Metoxi propanol	6,59
4	Resina Catiónica C	1486,8
5	Agua DI	458,6
	Subtotal	2196,8
6	Pasta de Pigmento[2]	221,1
7	Agua DI	1582,1

[1]MAZON 1651 disponible de BASF Corporation
[2]Pasta de pigmento E6420 disponible de PPG Industries, Inc.

Las cargas 1-3 se añadieron secuencialmente a un recipiente de plástico a temperatura ambiente bajo agitación con 10 minutos de agitación después de cada adición. La carga 4 se añadió a un recipiente de plástico separado de un galón con agitación. La mezcla que contiene las cargas 1-3 se añadió lentamente a la carga 4 seguido de 5 minutos de agitación adicional. Después se añadió la carga 5 con agitación. El subtotal de las cargas 1 a 5 representa el peso total de la mezcla de resina. Se añadió la carga 6 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. Se añadió la carga 7 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. La composición catiónica de pintura electrodepositable resultante tenía un contenido de sólidos de 21,0 por ciento medido por el método descrito anteriormente y una relación de pigmento respecto a aglutinante de 0,12/1,0 en peso.

Después de una ultrafiltración de 30 % (y reconstitución con agua desionizada), se prepararon paneles recubiertos a partir de un baño que contiene la composición catiónica de pintura electrodepositable y se evaluó la resistencia a las manchas de aceite. Los resultados se informan más abajo.

Pintura B - Ejemplo comparativo

Tabla 14

#	Material	Cantidad (g)
1	Resina catiónica B (aducto JEFFAMINE D2000)	158,7
2	Butil carbitol formal[1]	10,7
3	Metoxi propanol	6,59
4	Resina Catiónica C	1486,8
5	Agua DI	534,0
	Subtotal	2196,8
6	Pasta de Pigmento[2]	221,1
7	Agua DI	1582,1

[1]Disponible como MAZON 1651 de BASF Corporation
[2]Pasta de pigmento E6420 disponible de PPG Industries, Inc.

Las cargas 1-3 se añadieron secuencialmente a un recipiente de plástico a temperatura ambiente bajo agitación con 10 minutos de agitación después de cada adición. La carga 4 se añadió con agitación a un recipiente de plástico separado de 1 galón. La mezcla que contiene las cargas 1-3 se añadió lentamente a la carga 4 seguido de 5 minutos de agitación adicional. Después se añadió la carga 5 con agitación. El subtotal de las cargas 1 a 5 representa el peso total de la mezcla de resina. Se añadió la carga 6 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. Se añadió la carga 7 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. La composición catiónica de pintura electrodepositable resultante tenía un contenido de sólidos de 21,0 por ciento medido por el método descrito anteriormente y una relación de pigmento respecto a aglutinante de 0,12/1,0 en peso.

Después de una ultrafiltración de 30 % (y reconstitución con agua desionizada), se prepararon paneles recubiertos a partir de un baño que contiene la composición catiónica de pintura electrodepositable y se evaluó la resistencia a las manchas de aceite. Los resultados se informan más abajo.

Pinturas C a J

Tabla 15

#	Material	Composición de pintura - Cantidad (g)					
		C	D	E	F	G	J
1	Resina catiónica A (aducto JEFF AMINE D400)	234,1	234,1	234,1	234,1	234,1	234,1
2	Butil carbitol formal[1]	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7	10,7
3	Metoxi propanol	6,59	6,59	6,59	6,59	6,59	6,59
4	Resina Catiónica C	1419,5	1419,5	1419,5	1419,5	1419,5	1419,5

5	Dispersión del ejemplo 1	138,8	-	-	-	-	-
	Dispersión del ejemplo 2	-	137,5	-	-	-	-
	Dispersión del ejemplo 3	-	-	140,5	-	-	-
	Dispersión del ejemplo 4	-	-	-	302,6	-	-
	Dispersión del ejemplo 5	-	-	-	-	137,5	-
	Dispersión del ejemplo 6	-	-	-	-	-	133,9
6	Agua DI	387,1	388,4	385,4	223,3	388,4	392,0
7	Pasta de Pigmento[2]	221,1	221,1	221,1	221,1	221,1	221,1
8	Agua DI	1582,1	1582,1	1582,1	1582,1	1582,1	1582,1

[1]Disponible como MAZON 1651 de BASF Corporation
[2]Pasta de pigmento E6420 disponible de PPG Industries, Inc.

Para cada composición de pintura, las cargas 1-3 se añadieron secuencialmente a un recipiente de plástico a temperatura ambiente bajo agitación con 10 minutos de agitación después de cada adición. La carga 4 se añadió con agitación a un recipiente de plástico separado de 1 galón. La mezcla que contiene las cargas 1-3 se añadió lentamente a la carga 4 seguido de 5 minutos de agitación adicional. La carga 5 se premezcló 1:1 en peso con una cantidad parcial de la carga 6 y se añadió a la mezcla que contiene las cargas 1-4 y se agitó durante 5 minutos. Luego se añadió el resto de la carga 6. La suma de las cargas 5 y la carga 6 fue una constante para tener en cuenta las diferencias en el % de sólidos asociados con cada dispersión de los Ejemplos 1-6 de manera que la combinación de las cargas 5 y 6 introdujo las mismas cantidades de peso y % de sólidos para cada composición de pintura. La cantidad de sólidos de los Ejemplos 1-6 se mantuvo fija en 4,0 % en peso de sólidos de la mezcla de resina para cada composición de pintura. El subtotal de las cargas 1 a 6 representa el peso total de la mezcla de resina. Se añadió la carga 7 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. Se añadió la carga 8 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. La composición catiónica de pintura electrodepositable resultante tenía un contenido de sólidos de 21,0 por ciento medido por el método descrito anteriormente y una relación de pigmento respecto a aglutinante de 0,12/1,0 en peso.

Después de una ultrafiltración de 30 % (y reconstitución con agua desionizada), se prepararon paneles recubiertos a partir de baños que contienen por separado las composiciones catiónicas de pintura electrodepositable y se evaluó la resistencia a las manchas de aceite. Los resultados se informan más abajo.

Pinturas H a I

Tabla 16

#	**Material**	**Composición de pintura - Cantidad (g)**	
		H	**I**
1	Resina catiónica A	234,1	234,1
2	Butil carbitol formal[1]	10,7	10,7
3	Metoxi propanol	6,59	6,59
4	Resina Catiónica C	1318,8	1318,8
5	Dispersión del ejemplo 1	348,6	
	Dispersión del ejemplo 5		326,7
6	Agua DI	278,0	299,9
7	Pasta de Pigmento[2]	221,1	221,1
8	Agua DI	1582,1	1582,1

[1]Disponible como MAZON 1651 de BASF Corporation
[2]Pasta de pigmento E6420 disponible de PPG Industries, Inc.

Las cargas 1-3 se añadieron secuencialmente a un recipiente de plástico a temperatura ambiente bajo agitación con 10 minutos de agitación después de cada adición. La carga 4 se añadió con agitación a un recipiente de plástico separado de 1 galón. La mezcla que contiene las cargas 1-3 se añadió lentamente a la carga 4 seguido de 5 minutos de agitación adicional. La carga 5 se mezcló previamente con la carga 6 y después se añadió a la mezcla de las cargas 1-4 y se agitó durante 5 minutos. La suma de las cargas 5 y la carga 6 fue una constante para tener en cuenta las diferencias en el % de sólidos asociados con cada dispersión de los Ejemplos 1 y 5 de manera que la combinación de las cargas 5 y 6 introdujo las mismas cantidades de peso y % de sólidos para cada composición de pintura. La cantidad de sólidos de los Ejemplos 1 y 5 se mantuvo fija en 10,0 % en peso de sólidos de la mezcla de resina. El subtotal de las cargas 1 a 6 representa el peso total de la mezcla de resina. Se añadió la carga 7 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. Se añadió la carga 8 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. La composición catiónica de pintura electrodepositable resultante tenía un contenido de sólidos de 21 por ciento medido por el método descrito anteriormente y una relación de pigmento respecto a aglutinante de 0,12/1,0 en peso.

Después de una ultrafiltración de 30 % (y reconstitución con agua desionizada), se prepararon paneles recubiertos a partir de baños que contienen por separado las composiciones catiónicas de pintura electrodepositable y se evaluó la resistencia a las manchas de aceite. Los resultados se informan más abajo.

Pinturas J a K

Tabla 17

#	**Material**	**Composición de pintura - Cantidad (g)**	
		J	**K**
1	Resina catiónica A	234,1	234,1
2	Butil carbitol formal[1]	10,7	10,7
3	Metoxi propanol	6,59	6,59
4	Resina Catiónica Cl	1587,71	
	Resina Catiónica C2		1625,29
5	Dispersión del ejemplo 3	140,0	70,0
6	Agua DI	217,7	250,12
7	Pasta de Pigmento[2]	221,1	221,1
8	Agua DI	1582,1	1582,1

[1]Disponible como MAZON 1651 de BASF Corporation
[2]Pasta de pigmento E6420 disponible de PPG Industries, Inc.

Las cargas 1-3 se añadieron secuencialmente a un recipiente de plástico a temperatura ambiente bajo agitación con 10 minutos de agitación después de cada adición. La carga 4 se añadió con agitación a un recipiente de plástico separado de 1 galón. La mezcla que contiene las cargas 1-3 se añadió lentamente a la carga 4 seguido de 5 minutos de agitación adicional. La carga 5 se mezcló previamente con la carga 6 y después se añadió a la mezcla de las cargas 1-4 y se agitó durante 5 minutos. La suma de las cargas 4, 5 y la carga 6 fue una constante para tener en cuenta las diferencias en el % de sólidos asociados con la carga 4 y a la dispersión del Ejemplo 4 de modo que la combinación de las cargas 4, 5 y 6 introdujo la misma cantidad de peso y % de sólidos para cada composición de pintura. El subtotal de las cargas 1 a 6 representa el peso total de la mezcla de resina. Se añadió la carga 7 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. Se añadió la carga 8 y la pintura se dejó en agitación hasta que fuera uniforme, un mínimo de 30 minutos. La composición catiónica de pintura electrodepositable resultante tenía un contenido de sólidos de 21 por ciento medido por el método descrito anteriormente y una relación de pigmento respecto a aglutinante de 0,12/1,0 en peso. La pintura J contiene un 4 % en peso del aducto poliamina-dialdehído del Ejemplo 3 como aditivo sobre los sólidos de la mezcla de resinas y es un análogo de la pintura E. A diferencia de la pintura E, la pintura J también contiene un 2,5 % en peso de Vorapel D3201 sobre los sólidos totales de la resina, aportado a través de la resina catiónica Cl. La pintura K también contiene 2 % en peso del aducto de poliamina-

dialdehído del Ejemplo 3 como aditivo sobre sólidos de mezcla de resina y 1 % en peso de Vorapel D3201 aportado a través de Resina Catiónica C2, sobre sólidos totales de resina.

Después de una ultrafiltración de 30 % (y reconstitución con agua desionizada), se prepararon paneles recubiertos a partir de baños que contienen por separado las composiciones catiónicas de pintura electrodepositable y se evaluó la resistencia a las manchas de aceite. Los resultados se informan más abajo.

Evaluación de los ejemplos de pintura

Prueba de resistencia a la contaminación de manchas de aceite

Las composiciones de pintura electrodepositable descritas anteriormente se electrodepositaron después sobre paneles de prueba de acero laminado en frío, de 4 x 12 x 0,031 pulgadas, tratados previamente con CHEMFOS C700/DI. Estos paneles están disponibles en ACT Laboratories of Hillside, Michigan. Los paneles se electrorrecubrieron de una manera bien conocida en la técnica mediante su inmersión en un baño de agitación a 32 °C y conectando el cátodo de un rectificador de corriente directa al panel y conectando el ánodo del rectificador a un tubo de acero inoxidable usado para hacer circular agua de enfriamiento para el control de la temperatura del baño. El voltaje se aumentó de 0 a un punto de referencia de 200 V durante un período de 30 segundos y después se mantuvo a ese voltaje a 200 V durante 120 segundos adicionales.

Después de la electrodeposición, los paneles se retiraron del baño y se enjuagaron vigorosamente con una pulverización de agua desionizada y se curaron por horneado durante 25 minutos a 178 °C en un horno eléctrico.

La prueba de resistencia a la contaminación por manchas de aceite evalúa la capacidad de un recubrimiento electrodepositado de resistir la formación de cráteres durante el curado. Los recubrimientos se evaluaron para determinar la resistencia a las manchas de aceite mediante la contaminación previa de los paneles de acero laminados en frío fosfatados con aceites típicamente que se usan para la lubricación de cadenas en plantas de ensamblaje de automóviles. Para cada recubrimiento, antes de la electrodeposición, se sumergió un cepillo de dientes por separado en uno de tres aceites: Ferrocote 6130 (Quaker Chemical Corporation), Lubricante LubeCon de la serie O (Castrol Industrial North America Inc.) o Pulverizador de Aceite para cadenas Molub-Alloy 22 (Castrol Industrial North America Inc.) y el exceso de aceite se secó con una toalla de papel. Cada aceite se sacudió suavemente sobre un panel separado para proporcionar un patrón salpicado de pequeñas gotas. Después, los paneles de prueba con manchas de aceite se electrorrecubrieron y se curaron como se describió anteriormente. Cada panel se examinó visualmente para detectar la presencia de defectos en la película curada.

Los resultados de la prueba de manchas de aceite se evaluaron en una escala de 0 a 10, donde 0 es el peor y 10 el mejor, y se informan en la siguiente tabla. Una puntuación de 0 significa que el electrorrecubrimiento no humedeció en su mayor parte el área de la gota de aceite en el sustrato subyacente, lo que deja un defecto muy visible, conocido como cráter, en la textura de la película de electrorrecubrimiento curado. Un aumento en la puntuación de 0 a 10 representa un cráter cada vez más superficial que se vuelve progresivamente menos visible en la textura del electrorrecubrimiento curado. Una puntuación de 10 significa que no se puede observar ningún cambio en la textura en la superficie de la película de electrorrecubrimiento curado debido a la presencia original de una gota de aceite en el sustrato subyacente. Una calificación de 1 es aceptable en la industria automotriz.

Tabla 17 - Resultados de la prueba de cráteres

Aditivo	Dialdehído (relación de aldehído a amina primaria)	Cantidad de aditivo (% de sólidos de la mezcla de resina)	Pintura	Resistencia a las manchas de aceite		
				Ferrocote 6130	LubeCon O	Aceite para cadenas Molub - Alloy 22
Ninguno	-	-	A	0	0	0
Ninguno	-	-	**B**	1	1	1
Ejemplo 1	Glioxal (3:10)	4	C	2	2	3
Ejemplo 2	Glioxal (1:2)	4	**D**	4	5	3
Ejemplo 3	Glioxal (6,5:10)	4	E	8	8	8
Ejemplo 4	Glioxal (4:5)	4	F	8	8	8
Ejemplo 5	Glutaraldehído (6,5:10)	4	G	1	2	3
Ejemplo 1	Glioxal (3:10)	10	H	2	2	2
Ejemplo 5	Glutaraldehído (6,5:10)	10	I	4	6	3
Ejemplo 6	Glutaraldehído (4:5)	4	J	4	5	3

La pintura A incluye la resina A y representa las composiciones catiónicas de recubrimiento electrodepositable comerciales actuales dirigidas a un control de cráteres mejorado. Por lo tanto, cualquier mejora respecto a la pintura A sería comercialmente conveniente. Como se muestra en la Tabla 15 la resina B de la pintura B solo mejora nominalmente el control de cráteres respecto a la pintura A. Sin embargo, la adición de los aductos de amina-glioxal descritos en los Ejemplos 1-4 anteriores dio como resultado una resistencia a la contaminación por manchas de aceite significativamente mejorada como lo demuestra la visibilidad muy reducida de los cráteres en la textura del recubrimiento curado. Además, la adición de los aductos de amina-glutaraldehído descritos en los Ejemplos 5 y 6 anteriores generalmente dio como resultado una resistencia a la contaminación de manchas de aceite significativamente mejorada, como se demuestra por la formación de cráteres significativamente menos visibles en el recubrimiento curado. Este resultado fue sorprendente e inesperado.

Para proporcionar una medida más cuantitativa de los resultados de la prueba de manchas de aceite, se exploraron de 2 a 4 manchas de aceite representativas (es decir, cráteres) de cada panel mediante el uso de un perfilómetro de aguja sin patín Mitutoyo Surftest SJ-402 para examinar la topografía de los defectos de cráter en la capa de recubrimiento curado. La aguja de diamante tenía una punta de cono de 90° con un radio de punta de 5 µm. La longitud de la exploración, la velocidad de medición, el intervalo de muestreo de los datos y la fuerza de medición fueron 48 mm, 1 mm/s, 5 µm y 4 mN, respectivamente. Los datos de muestreo se transfirieron a una computadora personal mediante el uso de un puerto USB ubicado en el perfilómetro, y el perfil de los datos primarios se procesó a través de un filtro pasabanda gaussiano con un límite de alta frecuencia de 0,1 mm y un límite de baja frecuencia de 8 mm como filtro de referencia mediante el uso, por ejemplo, del software MountainsMap® Profile. A partir del perfil explorado, se midió el punto más alto del borde del cráter y el punto de profundidad más bajo de cada uno de los cráteres a cada lado del cráter y se determinó la diferencia para cada lado del cráter (profundidad del cráter, A, en micras) de manera que cada cráter proporciona dos mediciones de profundidad del cráter. Las mediciones de profundidad del cráter para cada panel se promediaron y se incluyen en la tabla más abajo. Para proporcionar una comparación entre la inspección visual en la Tabla 15 y la medida cuantitativa que se proporciona en la presente descripción, la calificación por cada método se proporciona en la Tabla 16 más abajo.

Tabla 18 - Resultados de la prueba de cráteres

Aditivo	Dialdehído (relación de aldehído a amina primaria)	Cantidad de aditivo (% de sólidos de la mezcla de resina)	Pintura	Resistencia a las manchas de aceite - LubeCon O	
				Calificación (de la Tabla 15)	Profundidad del cráter, A (micras)
Ninguno	-	-	A	0	26
Ninguno	-	-	**B**	1	20
Ejemplo 1	Glioxal (3:10)	4	C	2	25
Ejemplo 2	Glioxal (1:2)	4	**D**	5	14
Ejemplo 3	Glioxal (6,5:10)	4	E	8	3
Ejemplo 4	Glioxal (4:5)	4	F	8	5
Ejemplo 5	Glutaraldehído (6,5:10)	4	G	2	19
Ejemplo 1	Glioxal (3:10)	10	H	2	29
Ejemplo 5	Glutaraldehído (6,5:10)	10	I	6	11
Ejemplo 6	Glutaraldehído (4:5)	4	J	5	18

El valor de la profundidad del cráter es una medida del grado de perturbación de la superficie del electrorrecubrimiento provocado por la presencia de la gota de aceite debajo del electrorrecubrimiento. Cuanto menor sea el valor, menor será la evidencia de un defecto de cráter visible en la textura del recubrimiento curado. Estos resultados confirman la inspección visual cualitativa que se proporciona anteriormente en la Tabla 17.

También se evaluó el uso del aducto de poliamina-dialdehído en combinación con un polímero de polibutileno y los resultados se proporcionan en la tabla más abajo.

Tabla 19 - Resultados de la prueba de cráteres

Aditivo	Dialdehído (relación de aldehído a amina primaria)	Cantidad de aditivo (% de sólidos de la mezcla de resina)	Cantidad de polímero de óxido de polibutileno (% de sólidos de resina)	Pintura	Resistencia a las manchas de aceite - LubeCon O	
					Calificación	Profundidad del cráter A, micras
Ninguno	-	-	-	A	0	26
Ninguno	-	-	-	B	1	20
Ejemplo 3	Glioxal (6,5:10)	4	-	E	8	3
Ejemplo 3	Glioxal (6,5:10)	4	2,5	J	7	2
Ejemplo 3	Glioxal (6,5:10)	2	1	K	4	8

Estos resultados muestran que se puede usar una cantidad reducida del aducto de poliamina-dialdehído con el polímero de óxido de polibutileno para proporcionar una muy buena resistencia a la formación de cráteres.

Prueba de adherencia

La prueba de adhesión de alquido blanco evalúa la capacidad de una segunda capa de recubrimiento curado para que se adhiera al recubrimiento electrodepositado curado subyacente. La pintura alquídica blanca, C354-W404, disponible de PPG Industries, Inc., se redujo a una viscosidad de 100 centipoise medida a 20 rpm por un viscosímetro Brookfield DV-I Prime equipado con un accesorio de cono y plato. El solvente reductor fue acetato de butilo. Se prepararon paneles de prueba con e-recubrimiento curado como se describió anteriormente y se aplicó un recubrimiento alquídico blanco húmedo mediante el uso de una varilla de recubrimiento enrollada con alambre #55 (alambre de 0,055 pulgadas de diámetro), disponible de R.D. Especialidades. Después de permitir que el recubrimiento alquídico blanco se evaporara durante 10 minutos en condiciones ambientales, los paneles se curaron por horneado horizontalmente durante 30 minutos a 149 °C en un horno eléctrico.

Después de que los paneles se enfriaran a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), estos se sometieron a una prueba de trama cruzada.

La prueba de trama cruzada usa una herramienta de trazado con dientes de 2 mm de separación que cortan el sistema de recubrimiento hasta el sustrato metálico. Con dos de estos cortes perpendiculares, se obtiene una “trama cruzada” que después se prueba con cinta Scotch 898. La falla constituye una pérdida de adhesión entre el recubrimiento alquídico y el recubrimiento electrodepositado. Los resultados de adhesión de la trama cruzada se evaluaron en una escala de 0 a 10, donde 0 es el peor y 10 el mejor, y se informan en la siguiente tabla. Una puntuación de 0 indica que la pintura alquídica curada se ha eliminado del área trazada completamente con la cinta. Una puntuación entre 0 y 10 indica que la cinta elimina progresivamente menos pintura alquídica del área trazada, y la pintura se elimina típicamente de las esquinas donde se cruzan dos líneas trazadas. Una puntuación de 10 indica que no hay evidencia de que la cinta haya quitado pintura alquídica curada de ninguna de las esquinas donde se cruzan dos líneas trazadas. Como se usa en la presente descripción, esta prueba se denomina “Prueba de adhesión de alquido blanco”.

Tabla 19 - Resultados de la prueba de adhesión

Pintura	Aditivo	Dialdehído (relación de grupos aldehído a grupos de amina primaria)	Cantidad de aditivo (% de sólidos de la mezcla de resina)	Prueba de adhesión de alquido blanco
A	Ninguno	-	-	10
B	Ninguno	-	-	0
C	Ejemplo 1	Glioxal (3:10)	4	10
D	Ejemplo 2	Glioxal (1:2)	4	10
E	Ejemplo 3	Glioxal (6,5:10)	4	10
F	Ejemplo 4	Glioxal (4:5)	4	10
G	Ejemplo 5	Glutaraldehído (6,5:10)	4	10
H	Ejemplo 1	Glioxal (3:10)	10	10
I	Ejemplo 5	Glutaraldehído (6,5:10)	10	10
J	Ejemplo 6	Glutaraldehído (4:5)	4	9

Como se muestra en la Tabla 19, la pintura A, que incluye la resina A, se desempeñó excepcionalmente bien en la prueba de adhesión. La pintura B, que incluye la resina B y un control de cráteres nominalmente mejorado, dio como resultado un recubrimiento con una adhesión muy pobre. Adicionalmente, la adición de los aductos de poliamina-aldehído descritos en los Ejemplos 1-6 anteriores no perjudicó la adhesión del recubrimiento curado.

Tabla 20 - Resultados de la prueba de adhesión

Pintura	Aditivo	Dialdehído (relación de grupos aldehído a grupos de amina primaria)	Cantidad de aditivo (% de sólidos de la mezcla de resina)	Cantidad de Vorapel D3201 (% de sólidos de la mezcla de resina)	Blanca Adhesión de alquido Ensayo
A	Ninguno	-	-		10
B	Ninguno	-	-		0
J	Ejemplo 3	Glioxal (6,5:10)	4	2,5	8
K	Ejemplo 3	Glioxal (6,5:10)	2	1	8

Como se muestra en la Tabla 20, las combinaciones del aducto de poliamina-dialdehído y el polímero de óxido de polibutileno también dieron como resultado un recubrimiento que tenía una buena adhesión.

Los resultados anteriores indican que la inclusión del aducto de poliamina-aldehído en una composición de recubrimiento da como resultado un recubrimiento curado que tiene un control de cráteres significativamente mejorado y buena adhesión.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende:
un aducto de poliamina-dialdehído que comprende un producto de polimerización de una poliamina y un dialdehído.

2. La composición de recubrimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde:
(i) la poliamina comprende una resina catiónica con funcionalidad amina, una primera polieteramina o sus combinaciones; y/o
(ii) el dialdehído comprende glioxal, glutaraldehído o sus combinaciones.

3. La composición de recubrimiento electrodepositable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende:
(a) un polímero formador de película iónico que tiene grupos funcionales; y
(b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película;
en donde el polímero formador de película iónico comprende el aducto de poliamina-dialdehído; o la composición de recubrimiento electrodepositable comprende un componente adicional (c) diferente del componente (a) y (b) que comprende el aducto de poliamina-dialdehído; o una de sus combinaciones.

4. La composición de recubrimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende:
(a) un polímero formador de película que tiene grupos funcionales que comprenden un producto de polimerización del dialdehído y la poliamina que comprende una resina catiónica con funcionalidad amina; y
(b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película;
en donde el aducto de poliamina-dialdehído está presente en una cantidad del 50 % en peso al 90 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina

5. La composición de recubrimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende:
(a) un polímero formador de película iónico que tiene grupos funcionales;
(b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película; y
(c) un aducto de poliamina-dialdehído que comprende un producto de polimerización de la poliamina y el dialdehído;
en donde el aducto de poliamina-dialdehído está presente en una cantidad de 0,2 % en peso a 20 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina.

6. La composición de recubrimiento electrodepositable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde una relación de los grupos funcionales aldehído del dialdehído con respecto a los grupos funcionales amino de la poliamina es 2:10 a 1:1.

7. La composición de recubrimiento electrodepositable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el peso molecular promedio z del aducto de poliamina-dialdehído es mayor que 100 000 g/mol.

8. La composición de recubrimiento electrodepositable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un aducto de polieteramina.

9. La composición de recubrimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el aducto de polieteramina está presente en una cantidad de 3 % a 20 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina.

10. La composición de recubrimiento electrodepositable de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un polímero de óxido de polibutileno.

11. La composición de recubrimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el polímero de óxido de polibutileno comprende un copolímero de óxido de butileno y óxido de propileno.

12. La composición de recubrimiento electrodepositable de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, en donde el polímero de óxido de polibutileno está presente en una cantidad de 0,1 % a 10 % en peso en base al peso total de los sólidos de la mezcla de resina.

13. Un proceso para preparar una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende un aducto de poliamina-dialdehído, el proceso comprende la etapa de mezclar:
(a) un polímero formador de película iónico que tiene grupos funcionales; y
(b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero formador de película; en donde

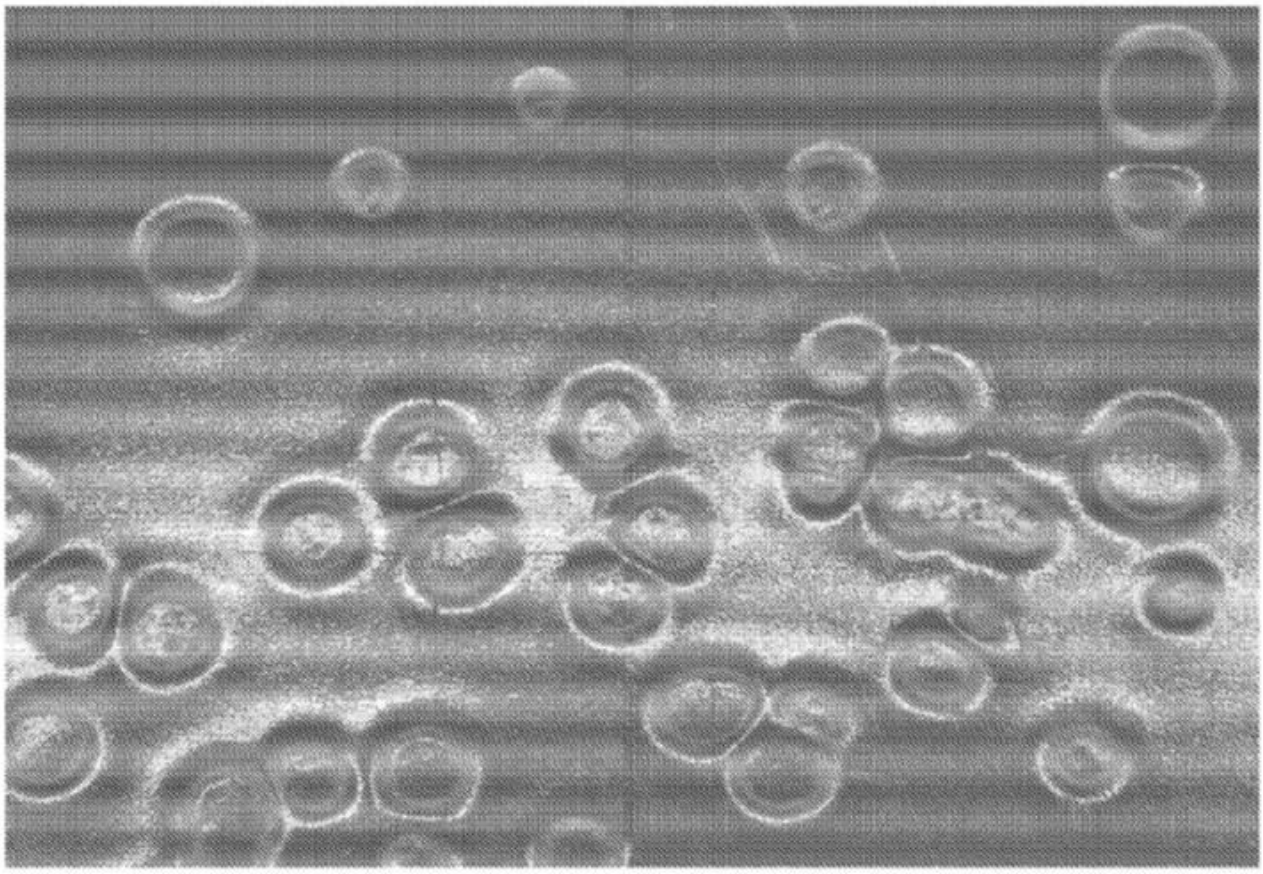
(1) el polímero formador de película iónico comprende el aducto de poliamina-dialdehído; o
(2) un componente adicional (c) diferente del componente (a) y (b) y que comprende el aducto de poliamina-dialdehído se mezcla con el componente (a) y (b); o
(3) una combinación de (1) y (2).

14. Un método para recubrir un sustrato que comprende aplicar electroforéticamente la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 al menos a una porción del sustrato y curar la composición de recubrimiento para formar un recubrimiento.

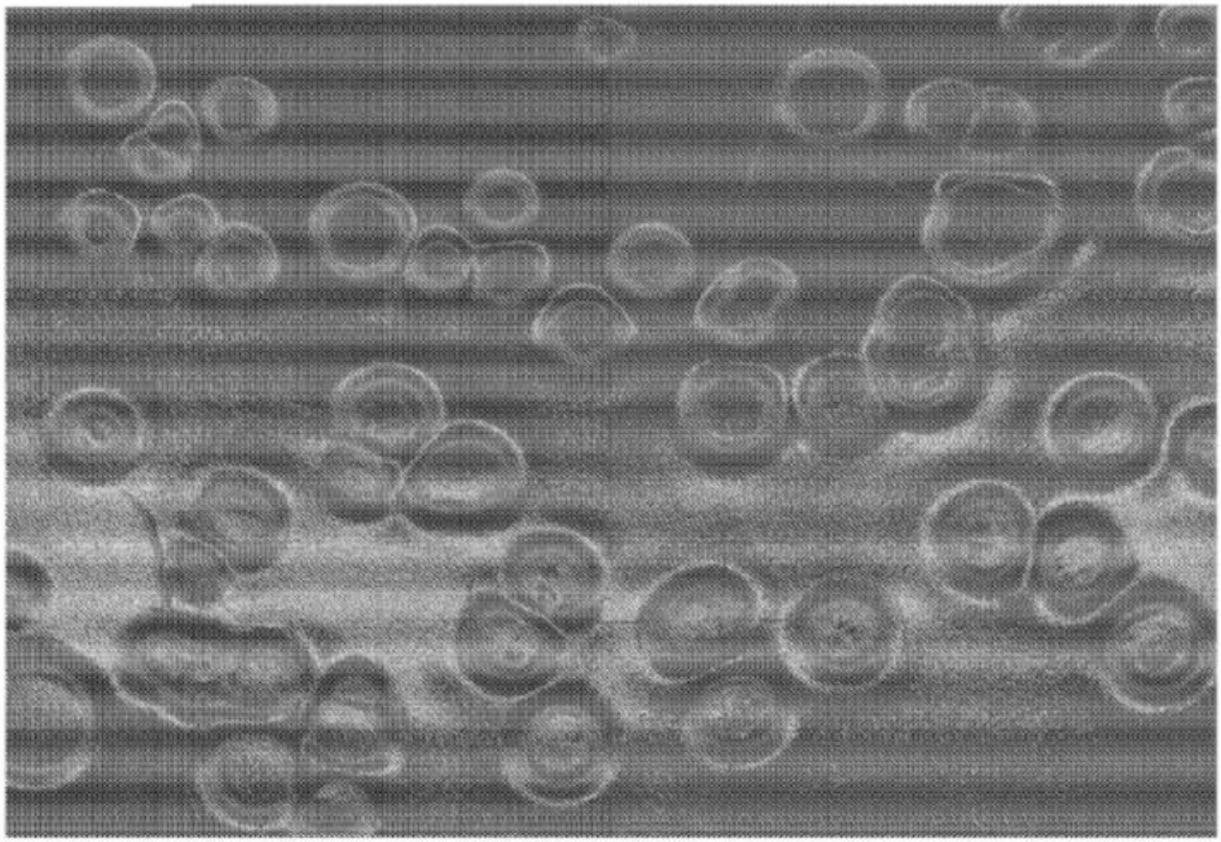
15. Un sustrato recubierto con la composición de recubrimiento electrodepositable de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en un estado al menos parcialmente curado.

Figura 1

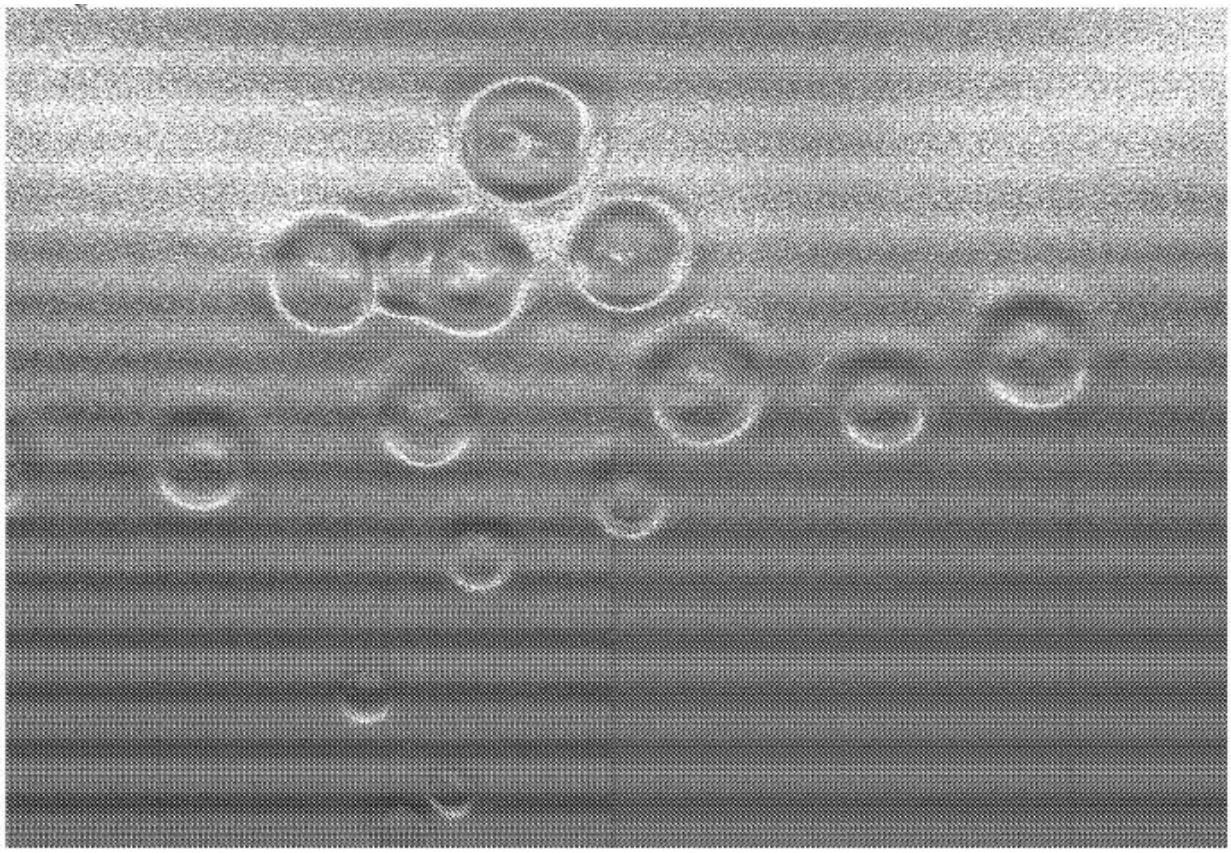
Calificaciòn 1



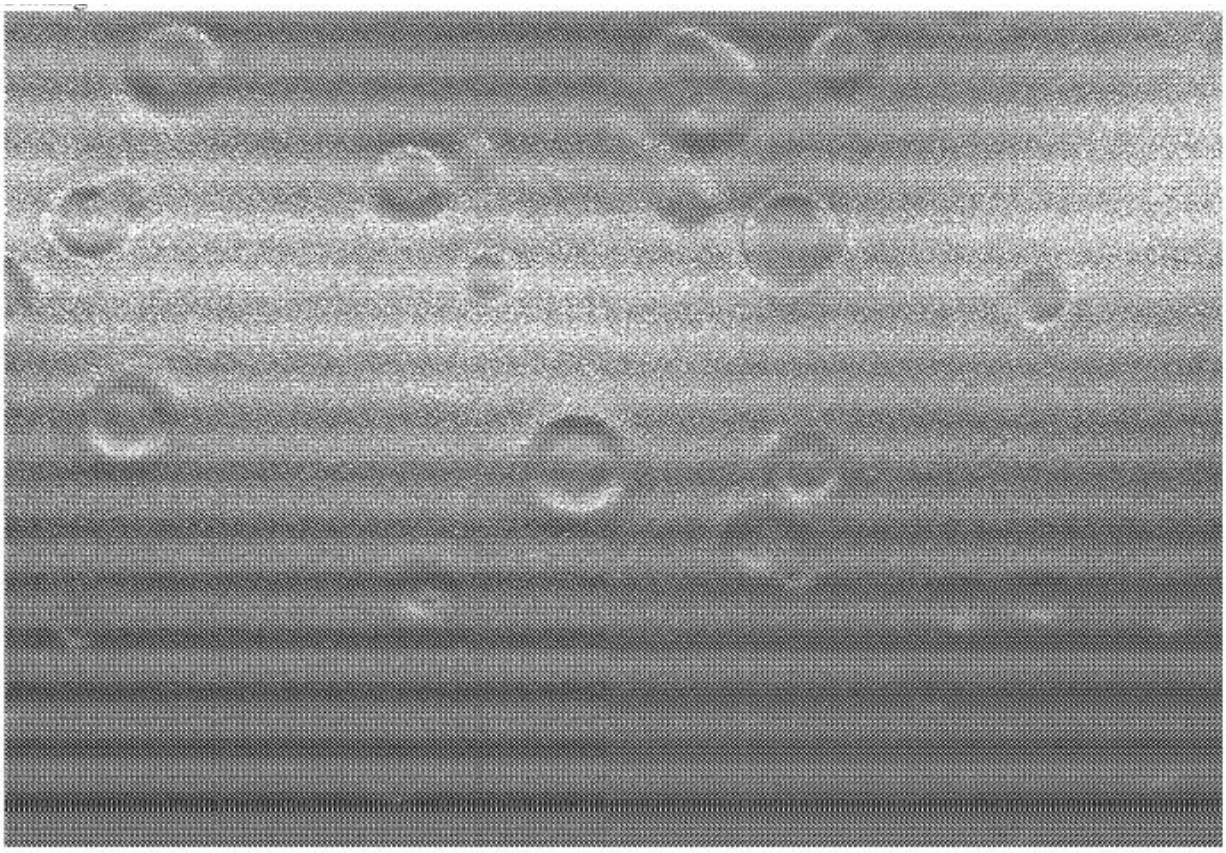
Calificación 2



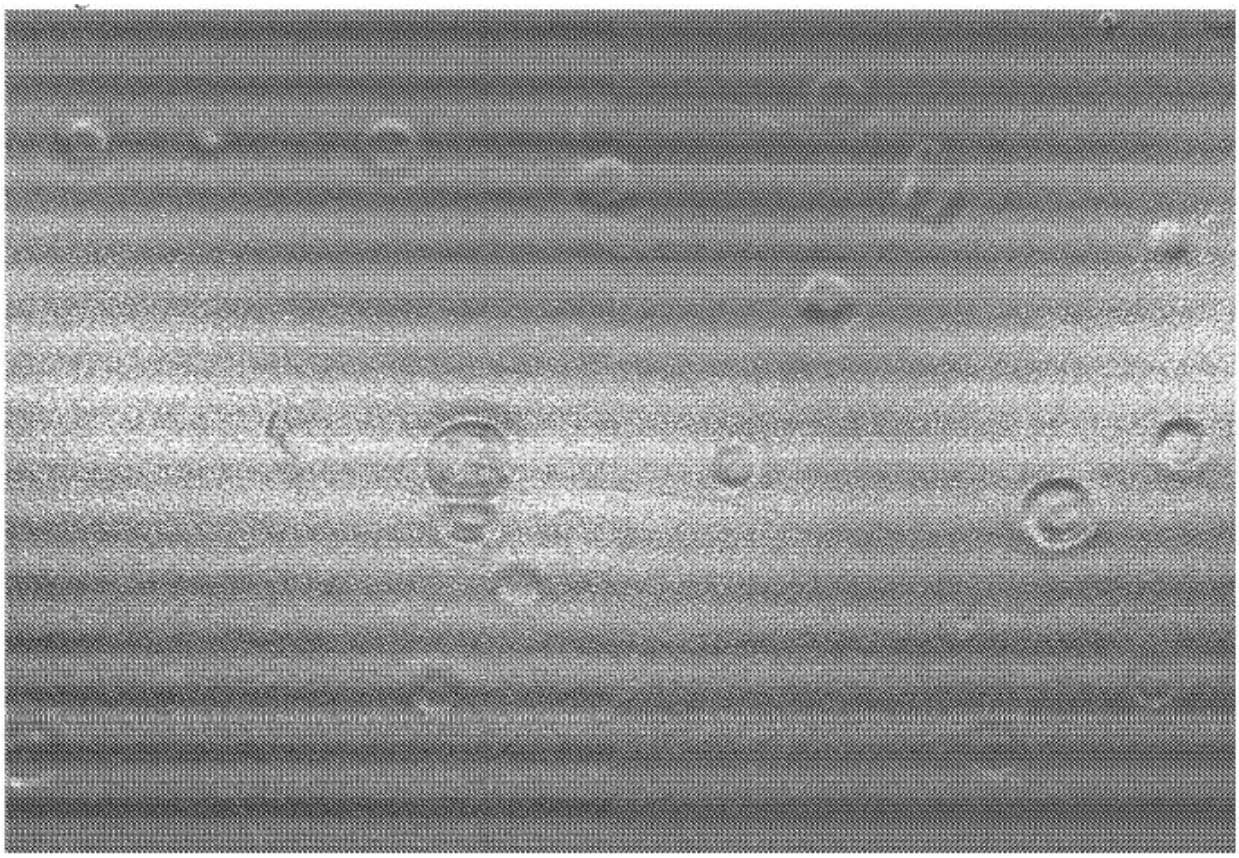
Calificaciòn 3



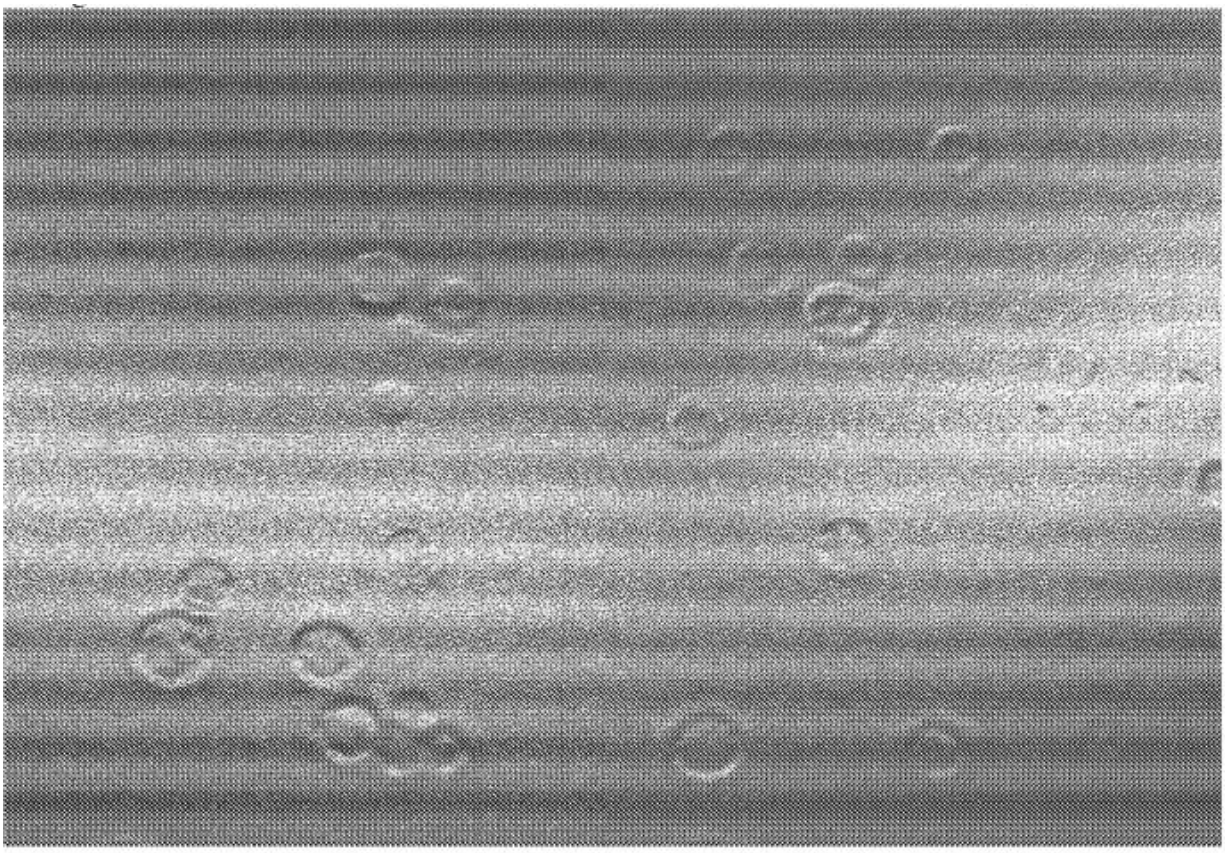
Calificación 4



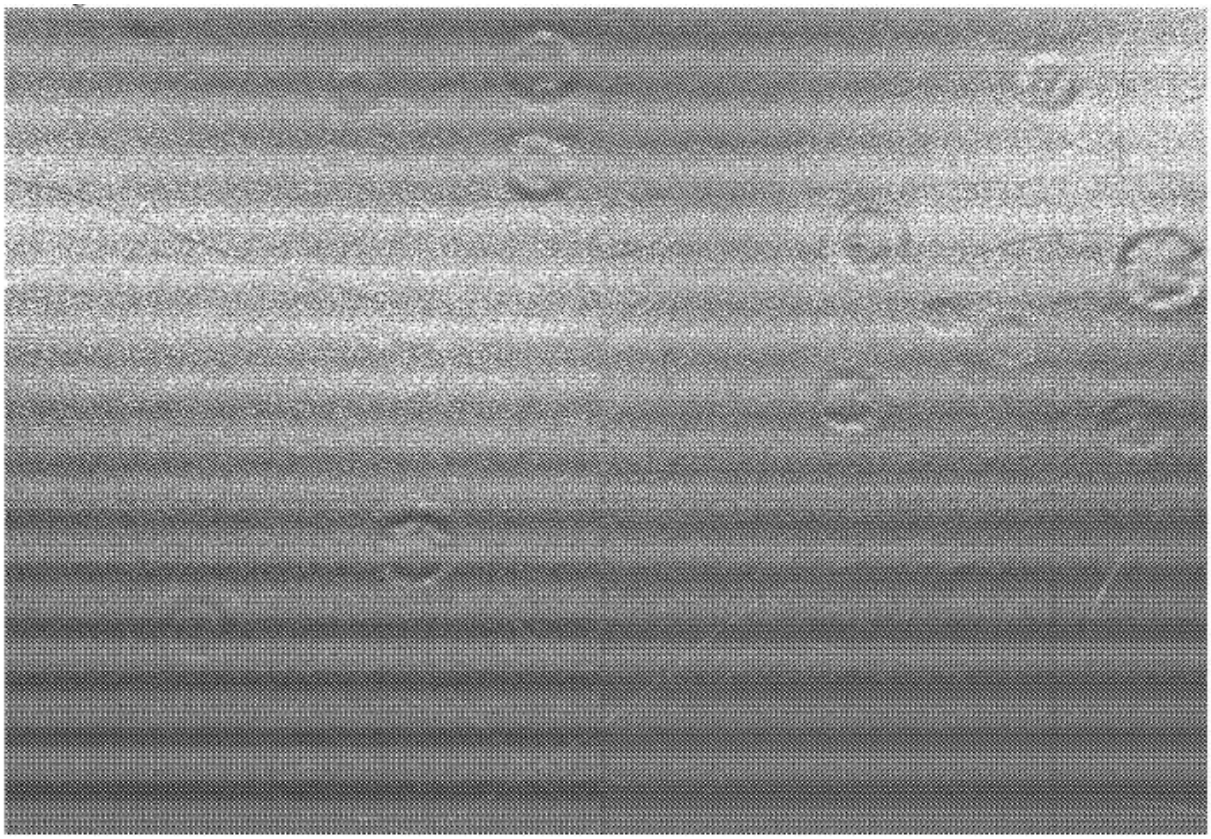
Calificación 5



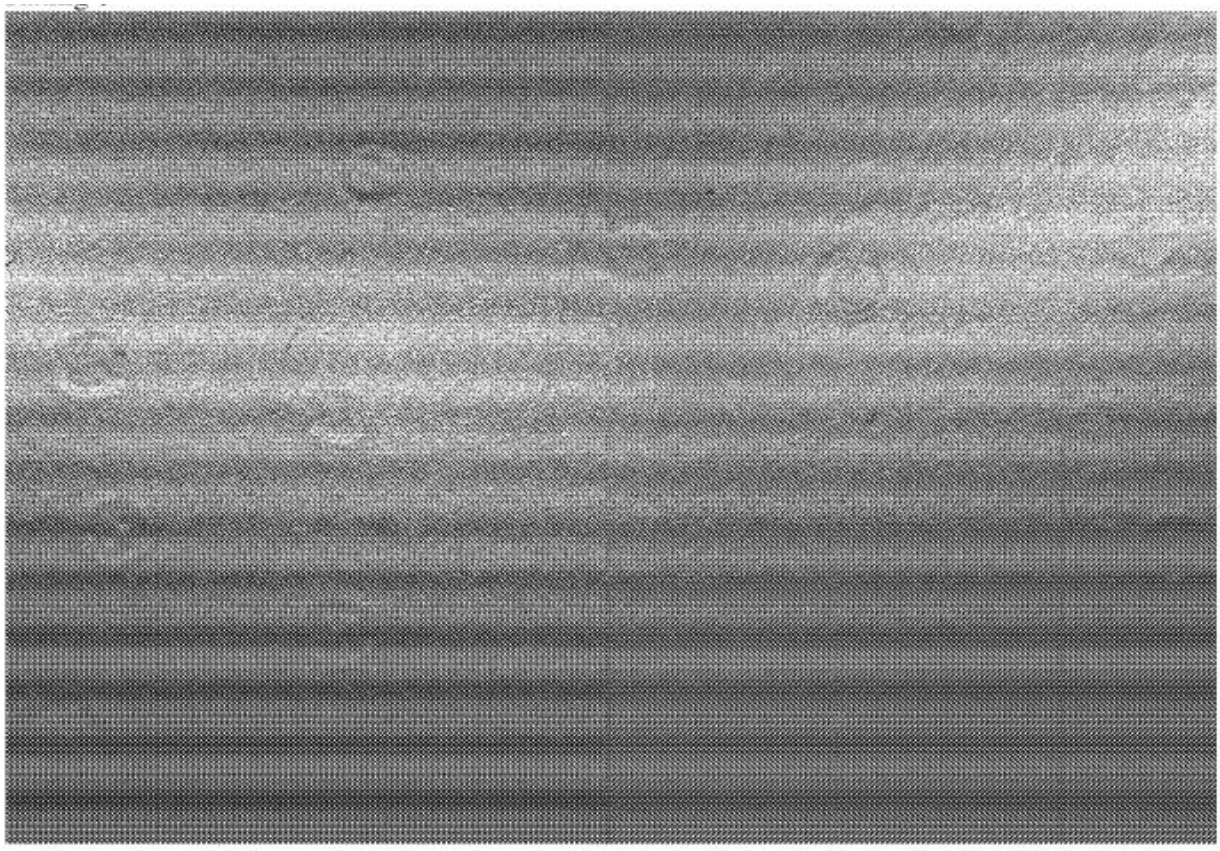
Calificación 6



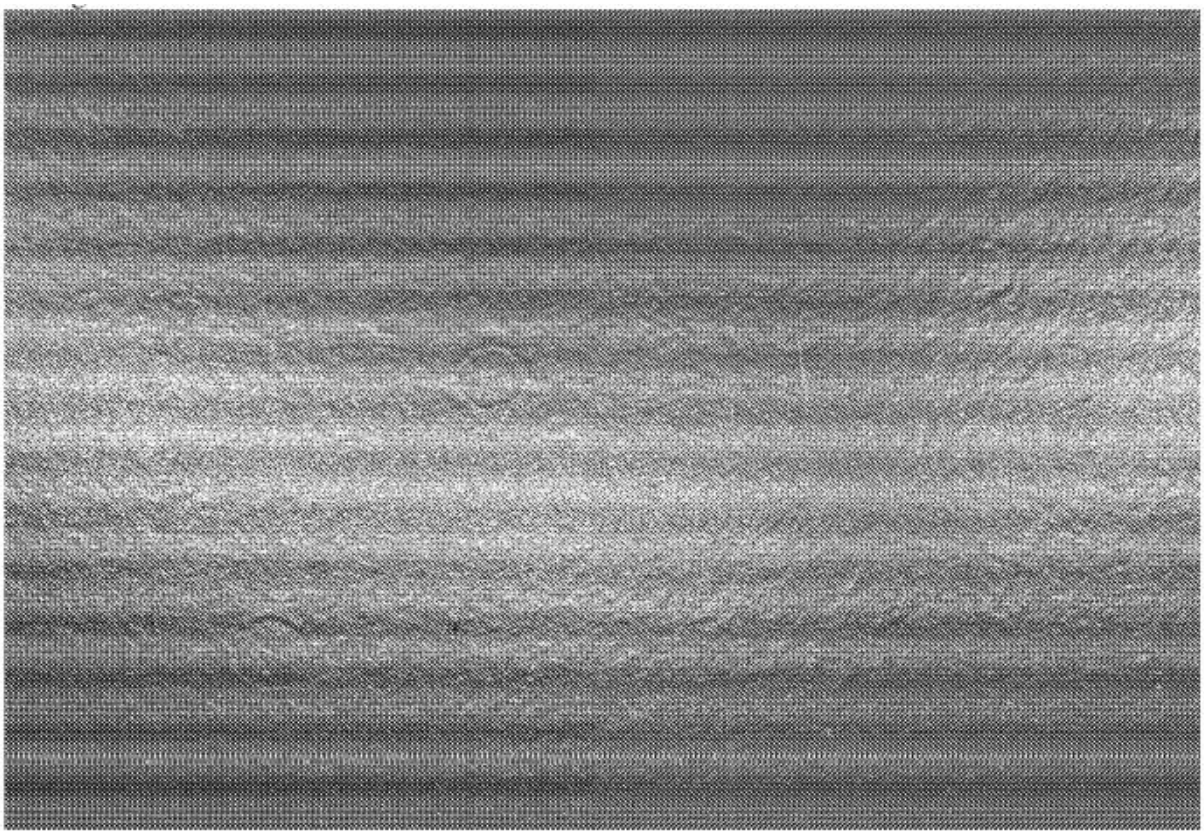
Calificación 7



Calificación 8



Calificación 9



Calificación 10

