



REGISTRO DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

N.º de publicación: ES 2 022 806

Int. Cl.⁵: C09D 5/44

12

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

B3

Número de solicitud europea: **86116193.3**

Fecha de presentación : **22.11.86**

Número de publicación de la solicitud: **0 227 942**

Fecha de publicación de la solicitud: **08.07.87**

Título: **Procedimiento para la obtención de un aglutinante para el pintado catódico de electroinmersión.**

Prioridad: **29.11.85 DE 35 42 170**

Titular/es:
**BASF Lacke + Farben Aktiengesellschaft
Max-Winkelmann-Strasse 80
W-4400 Münster, DE**

Fecha de la publicación de la mención BOPI:
16.12.91

Inventor/es: **Schupp, Eberhard;
Osterloh, Rolf;
Loch, Werner y
Ahlers, Klaas**

Fecha de la publicación del folleto de patente:
16.12.91

Agente: **Gómez-Acebo Pombo, J. Miguel**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

La presente invención se refiere a aglutinantes diluibles con agua mediante protonizado con ácidos, que son adecuados para la obtención de pinturas catódicas de electroinmersión.

5 En la DE - AS 20 57 799 se describe un procedimiento para el depositado catódico por electrofóresis de una resina orgánica, iónica, dispersada en agua, que está constituida por una resina que contiene amina, cargada positivamente y por un isocianato monofuncional bloqueado.

10 En la EP 12 463 y la EP 40 867 se describen agentes de recubrimiento endurecibles por calor, que se reticulán por medio de una reacción de transesterificación. Los reticulantes empleados contienen en este caso agrupamientos de β - hidroxiesteres.

15 Por la DE - OS 27 37 375 pueden tomarse productos de reacción de resinas de poliepóxido con poliaminas que se han hecho reaccionar por mol del aducto con al menos 2 moles de un monoepóxido o de un ácido monocarboxílico (longitud de la cadena de 8 a 24 átomos de carbono), siendo preferentes monoepóxidos. Como reticulantes sirven amino - y fenoplastos.

20 En la DE - OS 33 11 514 se describen productos de condensación de urea, que son adecuados como componentes para aglutinantes en pinturas endurecibles por calor. En el ejemplo 6 de esta solicitud se emplea un producto de condensación de urea junto con un producto de condensación constituido por un producto de adición de hexametil diamina/poliepóxido y ácidos grasos dimerizados para la obtención de una pintura para electroinmersión depositable catódicamente, que posee ya a temperaturas de cochado de 140°C propiedades mecánicas y protectoras contra la corrosión muy buenas. El inconveniente de este aglutinante consiste simplemente en la fácil rugosidad superficial y en una ligera tendencia a la formación de sedimentos en el baño.

25 En la DE - OS 2 001 232 y en la DE - OS 1 930 949 se describen productos de reacción constituidos por aminoalcoholes polifuncionales, que se obtienen mediante reacción de compuestos poliepóxido y alcanolaminas secundarias, con ácido carboxílicos. Como reticulantes para estos productos de reacción sirven amino - o fenoplastos. Sin embargo los recubrimientos, que se obtienen con estos aglutinantes, dejan bastante que desear en lo que se refiere a la resistencia a la corrosión.

30 La tarea de la presente invención era encontrar composición para agentes aglutinantes que proporcionen a los recubrimientos mejores propiedades en lo que se refiere a la resistencia a la corrosión.

35 El objeto de la presente invención es un aglutinante para el pintado catódico por electroinmersión a base de productos de poliadición/policondensación que portan grupos básicos nitrogenados, que pueden diluirse en agua mediante protonizado con ácidos, y al menos un reticulante para estos productos de poliadición/policondensación, caracterizado porque el aglutinante está constituido básicamente por una mezcla formada por:

40 (A) 50 a 90% en peso de un producto de poliadición/policondensación que porta grupos básicos nitrogenados, obtenible mediante reacción de

45 (a) un producto de adición básicamente exento de grupos epóxido constituidos por una amina secundaria y un glicidilpoliéter de un fenol polivalente con

50 (b) un producto de condensación constituido por un producto de adición formado por diaminas y glicidilpoliéteres de fenoles polivalentes, que se prepara en presencia de un exceso de diamina y, tras reacción completa de los grupos epóxido, se separa de la diamina en exceso, con al menos un ácido mono - y/o dicarboxílico con al menos 6 átomos de carbono, con la condición de que la reacción de (a) con (b) se lleve a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100 y 250°C, y

55 (B) 10 a 50% en peso de un reticulante, que no reaccione a temperatura ambiente con el componente (A), pero que sin embargo reaccione a temperatura más elevada con el componente (A) con reticulación, siendo la suma de los porcentajes indicados bajo (A) y (B) de 100.

60 Preferentemente se prepara el producto de condensación (b) a partir de un producto de adición de diamina/poliepóxido y de ácidos mono - y/o dicarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono en presencia del componente (a).

Es preferente además emplear como amina secundaria para la obtención del componente (a) al menos parcialmente una amina secundaria que contenga grupos amida que se haya obtenido mediante la reacción de ácidos mono y/o dicarboxílicos con al menos 6 átomos de carbono o sus ésteres con diaminas, que porten por molécula un grupo amino primario y un grupo amino secundario, portando el grupo amino secundario un grupo β - hidroxialquilo.

Es preferente además emplear como ácidos dicarboxílicos para la obtención del componente (b) un ácido graso con 10 a 24 átomos de carbono insaturado dimerizado ("ácido graso dímero"), o bien emplear como ácido monocarboxílico un ácido graso con 8 a 24 átomos de carbono saturado o insaturado.

Como amina secundaria para la obtención del componente (A) se empleará preferentemente una dialquilamina, que contenga de 2 a 36 átomos de carbono así como, en caso dado, además grupos funcionales.

Agentes reticulantes adecuados (B) son preferentemente isocianato bloqueados polivalentes, resinas de aminoplasto o de fenoplasto, polifenoles poliaminometilados, reticulantes endurecedores mediante esteraminólisis y/o transesterificación o productos de condensación de urea.

El objeto de la presente invención es también el empleo de los aglutinantes según la invención diluibles en agua mediante protonizado con ácidos en forma de una dispersión acuosa, que contiene en caso dado pigmentos, disolventes orgánicos y/o otros productos auxiliares, como agentes de recubrimiento, un baño acuoso de pintura para el pintado catódico por electroinmersión, que contiene de 5 a 30% en peso del aglutinante según la invención, así como el objeto dotado con un recubrimiento de pintura, que se ha obtenido mediante la aplicación del aglutinante o bien del agente de recubrimiento según la invención y cochurado.

Con relación a los constituyentes del aglutinante según la invención debe indicarse en particular lo siguiente:

El componente (A) es un producto de poliadición /policondensación que porta grupos básicos nitrogenados.

Ejemplos de los fenoles polivalentes a ser empleados para la obtención de los componentes (a) y (b) son resorcina, hidroquinona, p,p' - hidroxifenilpropano (bisfenol A), p,p' - dihidroxibenzofenona, p,p' - dihidroxidifenilo, p,p' - dihidroxidifeniletano, bis - (2 - hidroxinaftil) - metano, 1,5 - dihidroxinaftileno y novolacas; el bisfenol A será preferente. Los polifenoles pueden transformarse mediante reacción con epihalogenohidrina, especialmente epiclorhidrina en los poliepóxidos. Los poliepóxidos con un bajo peso molecular se forman cuando se emplea un gran exceso de epihalogenohidrina, los que tienen un peso molecular mayor se obtienen cuando se emplean cantidades menores de epihalogenohidrina o mediante la reacción con poliepóxidos con bajo peso molecular con polifenol. Para la obtención de los aglutinantes según la invención se emplearán preferentemente diglicidiléter de bisfenol A con un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 180 hasta aproximadamente 2.500.

Para la obtención del componente (a) se hacen reaccionar los poliepóxidos con aminas secundarias. La reacción puede llevarse a cabo en este caso en substancia o con ayuda de disolventes. La temperatura de la reacción puede variar dentro de amplios límites. Son adecuadas por ejemplo temperaturas de 20 a 200°C, para obtener una reacción rápida es conveniente un ligero calentamiento a 50 hasta 150°C. Como aminas secundarias pueden emplearse monoaminas secundarias, por ejemplo metiletanolamina, etiletanolamina, metilisopropanolamina, dialcanolaminas, tales como dietanolamina o diisopropanolamina. Las monoaminas secundarias pueden contener además otros grupos funcionales, en tanto en cuanto éstos no sean perjudiciales para la reacción de las aminas secundarias con los poliepóxidos. Ejemplos de tales grupos funcionales son además de los grupos hidroxilo, grupos éster, éter o amida. Una monoamida secundaria adecuada con un grupo amida es por ejemplo el producto de reacción de una diamina primaria - secundaria, por ejemplo aminoetiletanolamina y de ácido carboxílico, puesto que durante esta reacción se forma preponderantemente la amida a partir del grupo amino primario y por lo tanto se forma una monoamina secundaria. Las monoaminas secundarias citadas pueden emplearse solas o en forma de mezclas, también pueden emplearse adicionalmente de aminas secundarias y en cantidades subordinadas monoaminas primarias o diaminas primarias/secundarias o diprimarias. Las diaminas empleadas concomitantemente en caso dado pueden contener además otros grupos que no sean perjudiciales para la reacción con los poliepóxidos. Así pueden emplearse ventajosamente amidoaminas procedentes de diaminas primarias/secundarias, por ejemplo aminoetiletanolamina y ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácidos grasos con 10 a 24 átomos de carbono dimerizados, como diaminas secundarias.

Para la obtención del componente (a) se hacen reaccionar las aminas secundarias con los compuestos poliepóxidos en general en cantidades tales que por grupo epóxido del compuesto poliepóxido se emplee aproximadamente un grupo amino de la amina secundaria.

5 Para la obtención del componente (b) se condensará un producto de adición de diamina/poliepóxido con ácidos mono - y/o dicarboxílicos. El producto de adición de diamina/poliepóxido formado en este caso se obtiene mediante reacción de uno o varios de los compuestos poliepóxidos anteriormente descritos, preferentemente a base de bisfenol A, con diamina en exceso y eliminación del exceso tras reacción completa de los grupos epóxido. Como diaminas entran en consideración ante todo diaminas primarias con 2 a 14 átomos de carbono, que pueden contener también otros grupos, por ejemplo grupos éter. Ejemplos de diaminas adecuadas son etilendiamina, 1,3 - propilendiamina, 1,4 - butilendiamina, 1,5 - pentametilendiamina, 2 - metilpentametilendiamina - 1,5 así como la hexametilendiamina que es especialmente preferente, además 4, 7, 10 - trioxatridecano - 1,13 - diamina, 4,7 - dioxadecano - 1,10 - diamina, 4,9 - dioxadodecano - 1,12 - diamina, 4,4' - metilendis - ciclohexanoamina, 1,4 - ciclohexanodiamina e isoforondiamina.

Para la obtención del producto de adición de diamina/poliepóxido se dispone en general la amina y se agrega en fusión o solución el compuesto poliepóxido. La reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, convenientemente se eligen sin embargo temperaturas elevadas de aproximadamente 40 a 150°C para aumentar la velocidad de la reacción. Por equivalente epóxido se emplearán usualmente de 2 a 10, preferentemente de 2,5 a 8 equivalentes de amina. Una vez concluida la reacción desciende el valor epóxido (moles/100 g) a cero. A continuación se elimina la amina en exceso. Para eliminar la amina se calienta la mezcla bajo presión reducida. En el caso de aminas relativamente poco volátiles, tal como la hexametildiamina pueden ser convenientes temperaturas de hasta 200°C a una presión de 50 mbares.

Un método cómodo para la eliminación de las aminas difícilmente volátiles es el empleo de evaporadores de película descendente o de capa delgada, que garantizan una eliminación amplia, cuando no completa incluso de las diaminas con un punto de ebullición relativamente elevado. El producto de adición de diamina/poliepóxido obtenido se condensa a continuación con al menos un ácido mono - y/o dicarboxílico con al menos 6 átomos de carbono. Los ácidos pueden emplearse en este caso incluso también en forma de sus ésteres. En este caso se disociará el alcohol del éster durante la condensación.

Ácidos monocarboxílicos adecuados son por ejemplo el ácido α - etilhexanoico, el ácido iso - nonaico, el ácido caprílico, caprílico, esteárico, el ácido linoleico, linoléico así como el ácido benzoico.

Ácidos dicarboxílicos adecuados son por ejemplo el ácido adípico, el ácido sebácico, el ácido nona - , deca - , dodecanodicarboxílico, ácidos grasos con 10 a 24 átomos de carbono insaturados, dimerizados ("ácidos grasos dímeros") por ejemplo Pripol^(R) 1014 de la firma Unilever, así como ácido ftálico y ácido tereftálico o mezclas de estos ácidos dicarboxílicos.

La condensación de los productos de adición de diamina/poliepóxido con ácidos carboxílicos se lleva a cabo a temperaturas de 100 a 250°C, preferentemente a 150 hasta 200°C. Para una eliminación más fácil del agua formado durante la condensación puede agregarse un disolvente adecuado como agente arrastrador, por ejemplo tolueno o xileno.

Los ácidos mono - y/o dicarboxílicos se emplean en cantidades tales que por un grupo amino primario del producto de adición de diamina/poliepóxido corresponda menos de un grupo carboxilo de los ácidos carboxílicos. En general la proporción de grupos amino primarios a grupos carboxilo es de 1,7:1 hasta 5:1. La reacción de (a) y (b) se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100 y 250°C, preferentemente entre 150 y 200°C. En muchos casos es conveniente llevar a cabo la condensación del producto de adición de diamina/poliepóxido con los ácidos mono - y/o dicarboxílicos en presencia del componente (a) puesto que en este caso la condensación entre (a) y (b) se desarrolla simultáneamente y por lo tanto se ahorran fases de reacción.

La naturaleza de la condensación entre (a) y (b) no se conoce exactamente. Probablemente se produce una transferencia parcial de los ésteres de los ácidos carboxílicos de (b) hacia (a) o bien cuando se emplean ácidos dicarboxílicos se produce una unión parcial entre (a) y (b) a través de puentes de ácidos dicarboxílicos. En muchos casos pueden conseguirse resultados especialmente favorables cuando los componentes (a) contienen grupos amida lo que puede conseguirse por ejemplo mediante el empleo de las aminas secundarias citadas, que pueden obtenerse mediante condensación a partir de diaminas primarias/secundarias con ácidos mono - o dicarboxílicos.

Las proporciones cuantitativas, en las que se emplean los componentes (a) y (b) pueden variar dentro de amplios límites, por ejemplo de 0,1:1 hasta 9:1. Para el empleo industrial se procura emplear una proporción relativamente grande componentes fácilmente accesibles (a) y por lo tanto serán preferentes proporciones cuantitativas de aproximadamente 1:1 hasta 3:1.

5

Como componentes (b) entran en consideración todos los reticulantes adecuados para el empleo en pintura catódicas por electroinmersión.

Agentes reticulantes adecuados (B) son por ejemplo resinas de aminoplasto tales como resinas de urea - formaldehído, resinas de melamina o resinas de benzoguanamida, reticulantes de isocianato en bloques, reticulantes endurecedores a través de ésteraminolisis y/o transesterificación con en promedio al menos dos grupos éster activos por molécula, por ejemplo reticulantes de β - hidroxialquilésteres según la EP 0040867 y reticulantes de carbalcoximetiléster según la solicitud de patente alemana P 32 33 139.8 y los productos de condensación de urea, como los que se describen en la DE - OS 33 11 514.

15

La proporción de los componentes (A) y (B) depende del tipo y del número de los grupos activos para reticulación en ambos componentes. En general se empleará una proporción de (A) a (B) de 1:1 hasta 9:1, preferentemente sin embargo de 1:1 hasta 5:1, de forma especialmente preferente de 1,5:1 hasta 4:1.

20

Para la obtención de agentes de recubrimiento pueden agregarse además a los aglutinantes otros productos tales como pigmentos productos auxiliares, disolventes y catalizadores de endurecimiento.

Los agentes de recubrimiento así preparados pueden aplicarse sobre sustratos tales como madera, vidrio material sintético o metal según métodos usuales tales como pulverización, inmersión, colada y aplicación con rasqueta.

25

El endurecimiento de los recubrimiento se lleva a cabo según el tipo del reticulante entre 80 y 220°C durante 3 a 40 minutos.

30

Tras protonizado con ácidos los aglutinantes según la invención serán diluibles con agua y pueden aplicarse además de la manera tradicional también mediante pintado catódico por electroinmersión. En este caso se recubren sustratos conductores de la electricidad tales como piezas metálicas o chapas de latón, cobre, cinc aluminio, hierro y acero, que en caso dado pueden tratarse previamente, por ejemplo por fosfatado.

35

Para el protonizado de los aglutinantes pueden emplearse ácidos inorgánicos y orgánicos. A este respecto son especialmente adecuados: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido láctico y ácido fosfórico. Para el pintado catódico por electroinmersión se ajustará en general un contenido en materia sólida del baño de electroinmersión del 5 al 45% en peso, preferentemente del 10 al 30% en peso. El depositado se llevará a cabo usualmente a temperaturas de 15 hasta 40°C durante 30 a 360 segundos. El valor del pH del baño se ajustará entre 4,5 y 9,0, preferentemente entre 5,0 y 8,0, de forma especialmente preferente entre 6,8 y 8,0. La tensión de depositado se ajustará entre 50 y 500 voltios. El objeto a ser recubierto se conectará a modo de cátodo. La película depositada se cochará a temperaturas > 90°C.

45 *Obtención del componente (A):*

Componente (A 1):

En primer lugar se preparó una diamina secundaria que porta grupos amida. Para ello se calentaron en un reactor 290 g de ácido graso dímero (Pripol 1010 de la firma Unichema con un máximo de 3% de trímero y 1% de monómero), y 104 g de N - aminoetilanolamina a 190 hasta 195°C, hasta que se eliminaron por destilación 18 partes de agua.

En un segundo reactor se preparó un producto de adición de diamina/poliepóxido: se calentaron 400 g de hexanametildiamina a 80°C. A continuación se agregó una solución al 80% en peso de 400 g de una resina epóxido usual en el comercio a base de 2,2 - bis - (4 - hidroxifenil) - propano con un peso equivalente de epóxido de 480 en tolueno. Tras atenuación de la reacción inicialmente exotérmica se deja que finalice la reacción durante 30 minutos a 100°C. A continuación se eliminaron por destilación la hexametildiamina y el tolueno en exceso, con lo que se alcanza una temperatura interna de 180°C. A continuación se eliminaron en un evapor de cada delgada a 0,5 mbares y 180°C las trazas remanentes de amina libre. El producto tenía un índice de amina de 160 mg de KOH/g un punto de reblandecimiento de 95°C.

60

En otro recipiente se disolvieron 105 g de una resina epóxido usual en el comercio a base de 2,2 - bis - (4 - hidroxifenil) - propano con un peso equivalente de 480 en 39 g de xileno. se agregaron a 70°C 11,06 g de metiletanolamina y 22,6 g de la diamina secundaria que porta grupos amida descrito anteriormente, que se había calentado previamente para facilitar la manipulación a 60°C. Tras atenuación de la reacción exotérmica se mantuvo aún durante 1 hora a 100°C. Se agregaron entonces 68,8 g del producto de adición de diamina/poliepóxido (como materia sólida) y 10,3 g de ácido graso dímero (Pripol 1010) y el agua formada se eliminó por destilación junto con una parte del xileno hasta que se había alcanzado una temperatura de 195°C. Al cabo de 30 minutos a esta temperatura se enfrió y cuando se alcanzaron los 100°C se diluyó con 78 g de isobutano hasta un contenido en materia sólida de 70% en peso. La viscosidad del producto ascendió medida a 75°C con un viscosímetro de placa/bola de la firma Epprecht, a 1800 mPas.

Componente (A 2):

Se combinaron 250 g de la resina epóxido empleada para la obtención del componente (A 1) con un peso equivalente de epóxido de 480, disueltos en 52 g de xileno, con 37, 5 g metiletanolamina y se calentaron durante 1 hora a 100°C. A continuación se agregaron 287,5 g del producto de adición de diamina/poliepóxido descrito en el caso del componente (A 1) y se agregaron 72 g de ácido graso dímero (Pripol 1010) y se eliminó el agua durante 90 minutos, ascendiendo la temperatura a 190 hasta 195°C hacia el final de la eliminación del agua. Tras el enfriamiento a 100°C se diluyó con 223 g de isobutanol hasta un contenido en materia sólida del 70% en peso. El producto tenía una viscosidad de 1.360 mPas. medida a 75°C y un índice de acidez de 2 a 3 mg de KOH/g.

Componente (A 3):

Se fundieron 1.000 g de la resina a epóxido a base de bisfenol A con un peso equivalente de epóxido de 490, junto con 50 g de xileno. A 60°C se agregaron 215 g de la diamina secundaria que porta grupos amida empleada para la obtención del componente (A 1) y 147,5 g de dietanolamina y mezcla se calentó durante 1 hora a 100°C. A continuación se agregan 579 g del producto de adición de diamina/poliepóxido descrito en el caso del componente (A 1), 62 g ácido graso dímero (Pripol 1010) y 30,5 g ácido graso de aceite de linaza y a continuación se calentaron. Aproximadamente a partir de 150° se separó el agua liberada por la formación de la amida y la temperatura ascendió lentamente. Al cabo de 2 horas la reacción había concluido y la temperatura era de 195°C. Se enfrió y a 100°C se diluyó con 718 g de isobutanol hasta un contenido en materia sólida del 70%. El producto tenía una viscosidad de 1.360 mPas, medida a 75°C.

Componente (A 4) (ejemplo comparativo):

En primer lugar se procedió como en el caso del componente (A 2) y se preparó a partir de resina epóxido y de metiletanolamina el componente (a₂). Este se diluyó a continuación con isobutanol al 70% en peso.

En segundo recipiente se preparó el componente (a₂) a partir del producto de adición de diamina / poliepóxido y ácidos grasos dímeros (Pripol 1010 con adición de un poco de xileno con eliminación del agua a temperaturas de 190 hasta 195°C y tras enfriamiento a 100°C se diluyó con isobutanol al 70% en peso. Los componentes se mezclaron en la proporción de 2 g (a₂) y una parte (b₂ a temperatura ambiente.

Obtención del componente (B):

Componente (B 1):

Se disolvieron 504 g de hexametildiisocianato trimerizado en 382 g de metilisobutilcetona. Bajo enfriamiento se agregaron gota a gota a 70°C 388 g de dibutilamina. Se agitó hasta que el valor de isocianato fué próximo a 0. El producto tenía un contenido en materia sólida del 70% en peso.

Componente (B 2):

Se calentaron lentamente 1.340 g de trimetilolpropano, 3.600 g de urea, 3.870 g de dibutilamina, 1.740 g de hexametildiamina y 3.570 g de 3,3' - dimetil - 4,4' - diaminodieciclohexilmetano. A partir de 120°C se produjo disociación de amoníaco y la urea se disolvió. En el transcurso de 2 horas se aumentó la temperatura hasta 155°C, presentándose un fuerte reflujo y precipitando grandes cantidades de un precipitado blanco, cristalino. Al cabo de otras 5 horas bajo reflujo se había redisolto el precipitado y se alcanzó una temperatura de 165°C. Entonces se agregaron gota a gota en el transcurso de 2 horas 3.870 g

de dibutilamina y una vez concluida la adición se calentó durante otras 8 horas a 185°C. A continuación se eliminaron en vacío a esta temperatura 3.600 g de dibutilamina y tras el enfriamiento a 130°C se diluyó con 5.170 g de tolueno. El producto era un líquido incoloro, viscoso con un contenido en materia sólida del 70% en peso.

5 *Componente (B 3):*

Se preparó el poliéster reticulado mediante transesterificación procedente del ejemplo IId de la patente europea EP 40867.

10 *Ejemplos 1 a 5 y ejemplo comparativo.*

Obtención de las dispersiones.

15 Los componentes (A) y (B) se mezclaron en las proporciones indicadas más abajo y se combinaron con ácido acético al 10% en peso. A continuación se preparó la dispersión mediante adición lenta de agua bajo agitación.

Dispersión del ejemplo	Componente A	Componente B	Acido acético al 10% en peso	Agua
1	695 g (A1)	298 g (B2)	150 g	3093 g
2	695 g (A2)	298 g (B1)	150 g	3093 g
3*)	695 g (A3)	298 g (B3)	180 g	3153 g
4	695 g (A2)	298 g (B2)	150 g	3093 g
5	695 g (A3)	298 g (B2)	150 g	3093 g
Ejemplo comparativo 1)	695 g (A4)	289 g (B2)	250 g	2993 g.

Siendo:

35 *).- Antes de la adición del agua se agregaron gota a gota 15 g de octoato de plomo (24% de Pb)

1).- Ejemplo comparativo: a pesar de un grado mayor de neutralización la dispersión presentada partículas muy groseras y se depositó de manera que no pudo prepararse ningún baño de pintado.

40 *Pasta pigmentada:*

Se agregaron a 525,8 g del componente (A 1) 168,7 g butilglicol, 600 g de agua y 16,5 g de ácido acético. A continuación se agregaron 800 g de dióxido de titanio, 11,0 g de negro de humo y 50 g de silicato básico de plomo. Se molió en un molino de bolas hasta un tamaño de grano inferior a 9 μm . A continuación se ajustó con agua un contenido en materia sólida al 49% en peso.

Baños de electroinmersión:

Se agregaron a la dispersión correspondiente, bajo agitación 764 g de la pasta pigmentada. Los baños se agitaron durante 120 segundos a 29°C. Se aplicaron sobre tableros de ensayo, tratados con fosfato de cinc, conectados a modo de cátodo, constituidos por acero, películas de pintura en el transcurso de 120 segundos a la tensión indicada y se cocharon durante 20 minutos a 170°C. La tabla siguiente muestra los resultados:

55 Resultados del ensayo de pintura, espesor de la capa 17 μm .

2 022 806

Ejemplo	pH	Tensión (V)	Extensión se- gún Ford (cm)	Profundidad al impacto 3) (Nm)	Ensayo de niebla salina según ASTM infiltración en la grieta	Superficie de la pintura (1)
5						
1	7,60	300	23,0	18,08	al cabo de 500 horas 0,1 mm	1
2	7,60	310	22,0	18,08	al cabo de 500 horas 0,2 mm	1
10	3	7,15	300	20,0	al cabo de 500 horas 0,3 mm	2
						(ligeramen- te mate)
4	7,70	320	22,5	18,08	al cabo de 500 horas 0,2 mm	1
15	5	7,30	300	20,5	al cabo de 500 horas 0,1 mm	1 2
	7 ²⁾	8,00	290	22,0	al cabo de 500 horas 0,3 mm	3

Siendo:

20

1) Evaluación:

Nota 1 muy bueno hasta 6 insuficiente

25

2) corresponde al ejemplo 7 de la De - OS 33 11 514

3) la profundidad al impacto se determinó con un ensayo de impacto con madril de la firma Gardner según ASTM D 2794.

30

35

40

45

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de un aglutinante para el pintado catódico por electroinmersión a base de productos de poliadición / policondensación que portan grupos básicos nitrogenados, que se han hecho diluibles en agua mediante protonizado con ácidos, y al menos un reticulante para los productos de poliadición / policondensación, **caracterizado** porque fundamentalmente se mezcla

(A) 50 a 90 partes en peso de un producto de poliadición /policondensación que porta grupos básicos nitrogenados, obtenible mediante la reacción de

(a) un producto de adición básicamente exento de grupos epóxido, constituido por una amina secundaria y un glicidilpoliéter de un fenol polinuclear con

(b) un producto de condensación constituido por un producto de adición formado por una diamina y glicidilpoliéter de un fenol polinuclear que se ha preparado en presencia de un exceso de diamina y una vez concluída la reacción de los grupos epóxido se ha separado la diamina en exceso,

con al menos un ácido mono - y/o dicarboxílico con al menos 5 átomos de carbono, con la condición de que la reacción de (a) con (b) se lleve a cabo a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100 y 250°C, y

(B) 10 a 50% en peso de un agente reticulante que no reaccione a temperatura ambiente con el componente (A), pero que sin embargo a temperatura elevada reaccione con el componente (A) bajo reticulación, siendo la suma de los porcentajes numéricos indicados bajo (A) y (B) igual a 100.