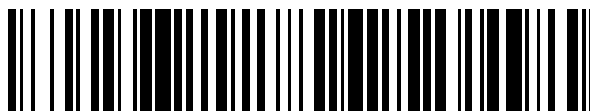


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 411 474**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2008 E 08797346 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 2176366**

54 Título: **Composición de revestimiento electrodepositable que contiene una guanidina cíclica**

30 Prioridad:

08.08.2007 US 835600

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

05.07.2013

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 WEST 143RD STREET
CLEVELAND, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**ZAWACKY, STEVEN R.;
MORIARITY, THOMAS C.;
BOYD, DONALD W.;
WEBSTER, GEOFFREY R.;
LUCAS, JOSEPH;
KAYLO, ALAN J.;
SZYMANSKI, CHESTER J. y
ESWARAKRISHNAN, VENKATACHALAM**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 411 474 T3

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 revestimiento electrodepositable que contiene una guanidina cíclica.

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento electrodepositable que comprende una guanidina cíclica.

Información sobre los antecedentes

- 10 Los óxidos de dialquilestaño se han usado tradicionalmente como catalizadores de curado para revestimientos por electrodeposición. Sin embargo, diversos países han sometido a los óxidos de dialquilestaño, a una serie de restricciones reguladoras debido a preocupaciones ambientales. Por lo tanto, el bismuto se ha usado con mayor frecuencia como catalizador de curado para los revestimientos por electrodeposición en lugar de óxido de dialquilestaño. Sin embargo, existe un número de deficiencias asociadas con el uso del bismuto como catalizador de curado. Por ejemplo, el bismuto a menudo es un catalizador menos eficaz para diversas composiciones de electrodeposición en comparación con el óxido de dialquilestaño. Además, en el futuro pueden existir problemas de coste y de disponibilidad asociados con el uso de bismuto como un catalizador de curado. En consecuencia, existe una necesidad de un catalizador alternativo para su uso en un revestimiento por electrodeposición. Además, también existe una necesidad de un revestimiento por electrodeposición que esté básicamente libre de estaño.

Sumario de la invención

- 20 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento electrodepositable que comprende una guanidina cíclica.

Descripción detallada de la invención

- 25 Como se usa en el presente documento, a menos que se especifique expresamente lo contrario, todos los números tales como los que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes se pueden leer como si fueran precedidos por la palabra "aproximadamente", incluso si el término no aparece expresamente. Además, se debería indicar que los términos y/o las expresiones en plural incluyen sus equivalentes en singular y viceversa. Por ejemplo, "una" guanidina cíclica, "un" polímero, "un" agente de reticulación, y cualquier otro componente se refiere a uno o más de estos componentes.

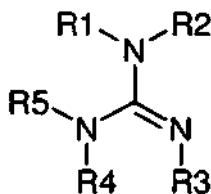
Quando se hace referencia a cualquier intervalo numérico de valores, se entiende que dichos intervalos incluyen todos y cada uno de los números y/o fracciones entre el intervalo mínimo y máximo indicados.

- 30 Como se usa en el presente documento, el término "poliol" o variaciones del mismo se refiere en términos generales a un material que tiene un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula.

Como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere en términos generales a prepolímeros, oligómeros y tanto a homopolímeros como a copolímeros. Se debería indicar que el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

- 35 Como se ha indicado anteriormente, la presente invención se refiere a una composición de revestimiento electrodepositable que comprende una guanidina cíclica. Se entenderá que "guanidina" se refiere a un compuesto, resto, y/o residuo que tiene la siguiente estructura general:

(I)

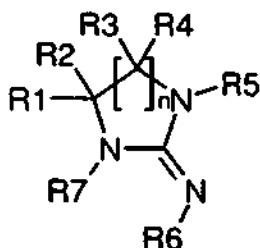


- 40 en la que cada uno de R1, R2, R3, R4, R5 (es decir, sustituyentes de estructura (I)) puede comprender hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, una estructura aromática, organometálica, o polimérica, o en conjunto pueden formar un cicloalquilo, arilo, o una estructura aromática, y en la que R1, R2, R3, R4, y R5 pueden ser iguales o diferentes. Como se usa en el presente documento, "(ciclo)alquilo" se refiere tanto a alquilo como a cicloalquilo. Cuando cualquiera de los grupos R "en conjunto pueden formar un grupo (ciclo)alquilo, arilo, y/o aromático" se refiere a que cualquiera de los dos grupos R adyacentes están conectados para formar un resto cíclico, tal como los anillos en las estructuras (II) - (V) que siguen a continuación.

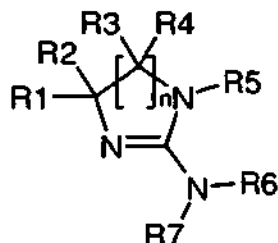
Se observará que en algunas realizaciones, el doble enlace entre el átomo de carbono y el átomo de nitrógeno que se representa en la estructura (I) puede estar colocado entre el átomo de carbono y otro átomo de nitrógeno de la estructura (I). En consecuencia, los diversos sustituyentes de estructura (I) se pueden unir a diferentes nitrógenos dependiendo de donde esté colocado el doble enlace dentro de la estructura.

- 5 En determinadas realizaciones, la guanidina cíclica comprende la guanidina de estructura (I) en la que dos o más grupos R de estructura (I) en conjunto forman uno o más anillos. En otras palabras, en algunas realizaciones la guanidina cíclica comprende ≥ 1 anillo. Por ejemplo, la guanidina cíclica puede ser una guanidina monocíclica (1 anillo) como se representa en las estructuras (II) y/o (III) que siguen a continuación, o la guanidina cíclica puede ser policíclica (≥ 2 anillos) como se representa en las estructuras (IV) y (V) que siguen a continuación.

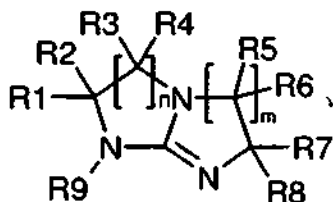
(II)



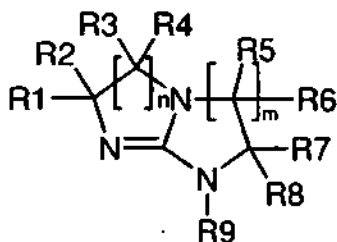
(III)



(IV)



(V)



- 10 Cada sustituyente de las estructuras (II) y/o (III), R1 - R7, puede comprender hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, una estructura aromática, organometálica, o polimérica, o en conjunto pueden formar un cicloalquilo, arilo, o una estructura aromática, y en las que R1 - R7 pueden ser iguales o diferentes. De forma análoga, cada sustituyente de

las estructuras (IV) y (V), R1 - R9, puede ser hidrógeno, alquilo, arilo, una estructura aromática, organometálica, o polimérica, o en conjunto pueden formar un cicloalquilo, arilo, o una estructura aromática, y en las que R1 - R9 pueden ser iguales o diferentes. Además, en algunas realizaciones de las estructuras (II) y/o (III), determinadas combinaciones de R1 - R7 pueden ser parte de la misma estructura del anillo. Por ejemplo, R1 y R7 de estructura (II) pueden formar parte de una estructura de anillo único. Además, en algunas realizaciones, se entenderá que se puede elegir cualquier combinación de sustituyentes (R1 - R7 de estructuras (II) y/o (III) así como R1 - R9 de estructuras (IV) y/o (V)) siempre que los sustituyentes no interfieran básicamente con la actividad catalítica de la guanidina cíclica.

En determinadas realizaciones, cada anillo en la guanidina cíclica está compuesto de ≥ 5 miembros. Por ejemplo, la guanidina cíclica puede ser un anillo de 5 miembros, un anillo de 6 miembros, o un anillo de 7 miembros. Como se usa en el presente documento, el término "miembro" se refiere a un átomo situado en una estructura de anillo. En consecuencia, un anillo de 5 miembros tendrá 5 átomos en la estructura de anillo ("n" y/o "m" = 1 en las estructuras (II) - (V)), un anillo de 6 miembros tendrá 6 átomos en la estructura de anillo ("n" y/o "m" = 2 en las estructuras (II) - (V)), y un anillo de 7 miembros tendrá 7 átomos en la estructura de anillo ("n" y/o "m" = 3 en las estructuras (II) - (V)). Se observará que si la guanidina cíclica está compuesta de ≥ 2 anillos (por ejemplo, las estructuras (IV) y (V)), el número de miembros en cada anillo de la guanidina cíclica puede ser el mismo o diferente. Por ejemplo, un anillo puede ser un anillo de cinco miembros mientras que el otro anillo puede ser un anillo de seis miembros. Si la guanidina cíclica está compuesta de ≥ 3 anillos, entonces, además las combinaciones mencionadas en el párrafo precedente, el número de miembros en un primer anillo de la guanidina cíclica puede ser distinto del número de miembros en el otro anillo de la guanidina cíclica.

También se entenderá que, en determinadas realizaciones de la guanidina cíclica, los átomos de nitrógeno de las estructuras (II) - (V) adicionalmente pueden tener átomos adicionales unidos a ésta. Además, en algunas realizaciones, la guanidina cíclica puede estar sustituida o sin sustituir. Por ejemplo, como se usa en el presente documento en conjunto con la guanidina cíclica, "sustituida", en determinadas realizaciones, se refiere a una guanidina cíclica en la que R5, R6, y/o R7 de estructuras (II) y/o (III) y/o R9 de estructuras (IV) y/o (V) no es hidrógeno. Como se usa en el presente documento en conjunto con la guanidina cíclica, "sin sustituir", en determinadas realizaciones, se refiere a una guanidina cíclica en la que R1 - R7 de estructuras (II) y/o (III) y/o R1 - R9 de estructuras (IV) y/o (V) es hidrógeno. En algunas realizaciones, la guanidina cíclica sustituida es 1,5,7-triazabicio[4.4.0]dec-5-eno.

Sorprendentemente se ha descubierto que la guanidina cíclica en sí misma es un catalizador (por ejemplo, un catalizador de curado) para la composición de revestimiento electrodepositable. En consecuencia, la introducción de una guanidina cíclica en una composición de revestimiento electrodepositable puede reducir y/o eliminar el uso de catalizadores metálicos, tales como estaño y/o bismuto, en una composición de revestimiento electrodepositable.

En algunas realizaciones, la guanidina cíclica de la presente invención se usa en combinación con un metal, tal como un ión metálico, que se puede añadir a la composición de revestimiento electrodepositable. Los metales que se pueden usar en combinación con la guanidina cíclica incluyen, sin limitación, bismuto, estaño, cinc, zirconio, titanio, manganeso, tungsteno, itrio, molibdeno, lantano, cobalto, cerio, magnesio, o combinaciones de los mismos. Se indica que también se pueden usar en la presente invención los óxidos y/o las sales de los metales indicados en el párrafo precedente, así como un material organofuncionalizado que comprende uno de los metales. Además, se observará que algunas de las especies metálicas son catalizadores en sí mismas y, por lo tanto, actúan como un cocatalizador con la guanidina cíclica. Por lo tanto, la cantidad de catalizador metálico en una composición de revestimiento electrodepositable se puede reducir usando la guanidina cíclica en combinación con un metal.

En algunas realizaciones, la composición de revestimiento electrodepositable comprende $\geq 0,01$ % o $\geq 0,2$ % en peso de la guanidina cíclica, basada en el peso total de los sólidos de resina de la composición de revestimiento electrodepositable. En otras realizaciones, la composición de revestimiento electrodepositable comprende ≤ 7 % o ≤ 4 % o ≤ 2 % en peso de la guanidina cíclica, basado en el peso total de los sólidos resina de la composición de revestimiento electrodepositable. En determinadas realizaciones, la cantidad de guanidina cíclica presente en la composición de revestimiento electrodepositable puede variar entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, la composición de revestimiento electrodepositable comprende de un 0,6 % a un 2,0 % en peso de la guanidina cíclica, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de revestimiento electrodepositable.

Como se analizará con mayor detalle a continuación, la guanidina cíclica que se describe en los párrafos precedentes se puede incorporar en la composición de revestimiento electrodepositable usando una diversidad de medios. Por ejemplo, la guanidina cíclica se puede: (i) añadir en forma de un aditivo a la una composición de revestimiento electrodepositable; (ii) incorporar en el polímero principal de formación de películas de una composición de revestimiento electrodepositable; (iii) incorporar en el polímero dispersable en agua de un componente de vehículo de molienda de una composición de revestimiento electrodepositable; (iv) usar para bloquear un agente de curado en una composición de revestimiento electrodepositable, (v) incorporar en una parte de un aditivo para el control de cráteres, (vi) incorporar en un microgel, y/o (vii) usar en cualquier combinación de los mismos.

Los baños de electrodeposición se suministran normalmente en forma de dos componentes: (i) un vehículo principal y (ii) un vehículo de molienda. El primer componente (vehículo principal) puede ser una alimentación de resina sin pigmentar que comprende generalmente una mezcla de resinas. En determinadas realizaciones, la mezcla de resinas comprende (a) un polímero de formación de película principal (por ejemplo, una resina que contiene un grupo de sal iónica que contiene hidrógeno activo) que tiene grupos funcionales reactivos, (b) un agente de curado que es reactivo con grupos funcionales en el polímero de formación de películas, y (c) cualquier componente adicional no pigmentado dispersable en agua. Se conocen amplias variedades de polímeros formadores de película principal y se pueden usar en los baños de electrodeposición de la invención siempre que los polímeros sean "dispersables en agua." Como se usa en el presente documento, "dispersable en agua" se referirá a que un material está adaptado para ser solubilizado, dispersado, y/o emulsionando en agua. Los polímeros formadores de película principal usados en la invención son de naturaleza iónica. En consecuencia, en algunas realizaciones, el polímero formador de película principal es catiónico. En otras palabras, el polímero de formación de película principal comprende grupos salinos catiónicos, preparados generalmente por neutralización de un grupo funcional en un polímero formador de películas con un ácido, que permite que el polímero de formación de película principal se electrodeposite sobre un cátodo.

Los ejemplos de polímeros formadores de película principal adecuados para su uso en composiciones de revestimiento por electrorrevestimiento catiónico incluyen, sin limitación, polímeros catiónicos obtenidos a partir de un poliepóxido, un acrílico, un poliuretano, y/o poliéster, polímeros que contienen grupos hidroxilo, polímeros que contienen grupos salinos de amina, o combinaciones de los mismos. Se debería indicar que en algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal es un copolímero de los polímeros que se han indicado en el párrafo precedente.

En consecuencia, en algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal es un polímero catiónico (resina catiónica) que se obtiene a partir de un poliepóxido. Por ejemplo, el polímero de formación de película principal se puede preparar haciendo reaccionar entre sí un poliepóxido y un material que contiene grupos polihidroxilo seleccionado entre materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos para prolongar la cadena o para aumentar el peso molecular del poliepóxido. Como se analizará con mayor detalle a continuación, el producto de reacción se puede hacer reaccionar con un formador de grupos salinos catiónicos para producir el polímero catiónico.

En determinadas realizaciones, un poliepóxido de cadena prolongada se prepara normalmente como sigue a continuación: el poliepóxido y el material que contiene grupos polihidroxilo se hacen reaccionar entre sí "puros" o en presencia de un disolvente orgánico inerte tal como una cetona, que incluye metil isobutil cetona y metil amil cetona, compuestos aromáticos tales como tolueno y xileno, y éteres de glicol tales como el éter dimetilico de dietilenglicol. La reacción normalmente se realiza 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.

En algunas realizaciones, la relación equivalente de los reactivos (es decir, epoxi:material que contiene grupos polihidroxilo) varía de 1,00:0,50 a 1,00:2,00.

En determinadas realizaciones, el poliepóxido tiene normalmente al menos dos grupos 1,2-epoxi. Los compuestos de epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Además, los compuestos de epoxi pueden contener sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, y grupos de éter.

Los ejemplos de poliepóxidos son los que tienen una equivalencia 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 éteres poliglicidílicos de alcoholes polihídricos tales como polioles cíclicos y éteres poliglicidílicos de fenoles polihídricos tales como Bisfenol A. Estos poliepóxidos se pueden producir por eterificación de fenoles polihídricos con una epihalohidrina o una dihalohidrina tal como epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de bases. Además de fenoles polihídricos, se pueden usar otros polioles cíclicos en la preparación de éteres poliglicidílicos 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.

En determinadas realizaciones, los poliepóxidos tienen pesos equivalentes de epóxido ≥ 180 . En algunas realizaciones, los poliepóxidos tienen pesos equivalentes de epóxido ≤ 2000 . En otras realizaciones, los poliepóxidos tienen pesos equivalentes de epóxido que varían entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, en determinadas realizaciones los poliepóxidos tienen pesos equivalentes de epóxido que varían de 186 a 1200.

También se pueden usar en la presente invención polímeros acrílicos que contienen grupos epoxi. En determinadas realizaciones, los polímeros acrílicos que contienen grupos epoxi tienen un peso equivalente de epoxi ≥ 750 . En otras realizaciones, el polímero acrílico que contiene grupos epoxi tiene un peso equivalente de epoxi de ≤ 2000 . En algunas realizaciones, el polímero acrílico que contiene grupos epoxi tiene un peso equivalente de epoxi que varía entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados.

5 Los ejemplos de materiales que contienen grupos polihidroxi usados para prolongar la cadena o para aumentar el peso molecular del poliepóxido (es decir, a través de la 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 polioles simples, tales como neopentil glicol; polioles de poliéster tales como los que se describen en la Patente de Estados Unidos N° 4.148.772; polioles de poliéter tales como los que se describen en la Patente de Estados Unidos N° 4.468.307; y uretano dioles tales como los que se describen en la Patente de Estados Unidos N° 4.931.157. Los ejemplos de materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos son fenoles polihídricos tales como Bisfenol A, floroglucinol, catecol, y resorcinol. También se pueden usar mezclas de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos.

10 El polímero de formación de película principal puede contener grupos salinos catiónicos, que se pueden incorporar en la molécula de resina como sigue a continuación: el producto de reacción resinoso preparado como se ha descrito anteriormente se hace reaccionar adicionalmente con un formador de grupos salinos catiónicos. Por "formador de grupos salinos catiónicos" se refiere al 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 salinos catiónicos. Los 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 salinos 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 salinos de amonio cuaternario. Los ejemplos de otros formadores de grupos salinos catiónicos son los sulfuros que se pueden mezclar con ácido antes de la reacción con los grupos epoxi y formar grupos salinos de sulfonilo ternario después de la reacción posterior con los grupos epoxi.

20 Cuando se usan aminas como los formadores de sales catiónicas, se pueden usar monoaminas, aminas que contienen hidroxilo, poliaminas, o combinaciones de las mismas.

25 Las aminas terciarias y secundarias se usan más a menudo que las aminas primarias debido a que las aminas primarias son polifuncionales con respecto a los grupos epoxi y tienen mayor tendencia a gelificar la mezcla de reacción. Si se usan poliaminas o aminas primarias, se pueden usar en un exceso estequiométrico considerable con respecto a la funcionalidad epoxi en el poliepóxido de modo que se previene la gelificación y el exceso de amina se puede retirar de la mezcla de reacción por extracción al vacío o mediante otra técnica al final de la reacción. El epoxi se puede añadir a la amina para asegurar el exceso de amina.

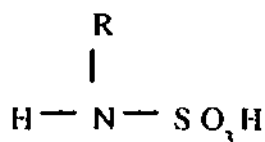
30 Los ejemplos de aminas que contienen hidroxilo incluyen, pero no se limitan a, alcanolaminas, dialcanolaminas, alquil alcanolaminas, y aralquil alcanolaminas que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como de 1 a 6 átomos de carbono, en cada uno de los grupos alcohol, alquilo y arilo. Los ejemplos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

35 También se pueden usar aminas tales como mono, di, y trialquilaminas y arilalquilaminas mixtas que no contengan grupos hidroxilo o aminas sustituidas con grupos distintos de hidroxilo que no afectan negativamente a la reacción entre la amina y el epoxi. Los ejemplos específicos incluyen etilamina, metiletilamina; trietilamina, N-bencildimetilamina, dicocoamina, 3-dimetilaminopropilamina, y N,N-dimetilciclohexilamina.

En la presente invención también se pueden usar las mezclas de las aminas que se han mencionado anteriormente.

40 La reacción de una amina primaria y/o secundaria con el poliepóxido se produce tras 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 disolvente adecuado tal como metil isobutil cetona, xileno, o 1-metoxi-2-propanol. La reacción generalmente es exotérmica y se puede desear el enfriamiento. Sin embargo, se puede calentar a una temperatura moderada que varía de 500 °C a 150 °C para acelerar la reacción.

45 El producto de reacción de la amina primaria y/o secundaria y el poliepóxido se convierte en catiónico y dispersable en agua mediante 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 refiere al ácido sulfámico en sí mismo o a derivados del mismo tales como los que tienen la fórmula:



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

Se indica que también se pueden usar en la presente invención las mezclas de los ácidos que se han mencionado anteriormente.

El grado de neutralización de la composición catiónica de revestimiento electrodepositable varía con el producto de reacción implicado en particular. Sin embargo, se debería usar una cantidad de ácido suficiente para dispersar la composición de revestimiento electrodepositable en agua. Normalmente, la cantidad de ácido usado proporciona al menos un 20 por ciento de toda la neutralización total. También se puede usar un exceso de ácido que sobrepase la cantidad necesaria para un 100 por ciento de la neutralización total. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cantidad de ácido usada para neutralizar la composición de revestimiento electrodepositable es ≥ 1 % basado en el total de aminas en la composición de revestimiento electrodepositable. En otras realizaciones, la cantidad de ácido usada para neutralizar la composición de revestimiento electrodepositable es ≤ 100 % basado en el total de aminas en la composición de revestimiento electrodepositable. En determinadas realizaciones, la cantidad de ácido usada para neutralizar la composición de revestimiento electrodepositable varía entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, la cantidad total de ácido usado para neutralizar la composición de revestimiento electrodepositable puede ser un 20 %, 35 %, 50 %, 60 %, o 80 % basado en el total de aminas en la composición de revestimiento electrodepositable.

En la reacción de una amina terciaria con un poliepóxido, se puede hacer reaccionar la amina terciaria previamente con el ácido de neutralización para formar la sal de amina y después la sal de amina se hace reaccionar con el poliepóxido para formar una resina que contienen grupos salinos cuaternarios. La reacción se realiza mezclando la sal de amina con el poliepóxido en agua. Normalmente, el agua está presente en una cantidad que varía de un 1,75 % a un 20 % en peso basado en los sólidos en la mezcla de reacción total.

En la formación de la resina que contiene grupos salinos de amonio cuaternario, la temperatura de reacción puede variar desde la temperatura más baja a la que la reacción avanza, generalmente la temperatura ambiente o ligeramente por encima de ella, hasta una temperatura máxima de 100 °C (a presión atmosférica). A presiones superiores, se pueden usar temperaturas de reacción superiores. En algunas realizaciones, la temperatura de reacción varía de 60 °C a 100 °C. Se pueden usar disolventes tales como un éster estéricamente bloqueado, éter, o cetona estéricamente bloqueada, pero su uso no es necesario.

Además de las aminas primarias, secundarias y terciarias que se han desvelado anteriormente, una parte de la amina que se hace reaccionar con el poliepóxido puede ser una cetamina de una poliamina, tal como se describe en la Patente de Estados Unidos Nº 4.104.147, columna 6, línea 23 a columna 7, línea 23. Los grupos cetamina se descomponen tras dispersar el producto de reacción de amina-resina de epoxi en agua. En una realización de la presente invención, al menos una parte de los hidrógenos activos presentes en la resina (a) comprenden grupos amina primaria que se obtienen en la reacción de un compuesto que contiene cetamina y un material que contiene grupos epoxi como los que se han descrito anteriormente.

Además de las resinas que contienen grupos salinos de amina y de sales de amonio cuaternario, en la composición de la presente invención se pueden usar grupos sulfonio ternario que contienen polímeros catiónicos. Los ejemplos de estas resinas y su procedimiento de preparación se describen en las Patentes de Estados Unidos Nº 3.793.278 y Nº 3.959.106.

Las resinas adecuadas que contienen grupos salinos catiónicos, que contienen hidrógeno activo pueden incluir copolímeros de uno o más ésteres de alquilo del ácido acrílico o del ácido (met)acrílico opcionalmente junto con uno u otros monómeros más etilénicamente insaturados polimerizables. Los ésteres de alquilo adecuados del ácido acrílico o del ácido (met)acrílico incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, y hexil acrilato de 2-etilo. Otros monómeros adecuados etilénicamente insaturados copolimerizables incluyen nitrilos tales como acrilonitrilo y (met)acrilonitrilo, vinilo y haluros de 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. También se pueden usar compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno siempre que no se necesite un alto nivel de resistencia a la fotodegradación del polímero.

Se pueden incorporar grupos funcionales tales como grupos hidroxilo y amino en el polímero acrílico usando monómeros funcionales tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo o acrilatos y metacrilatos de aminoalquilo. Se pueden incorporar grupos funcionales epóxido (para la conversión en grupos salinos catiónicos) en el polímero acrílico usando monómeros funcionales tales como acrilato y metacrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, o alil glicidil éter. Como alternativa, se pueden incorporar grupos funcionales epóxido en el polímero acrílico haciendo reaccionar los grupos carboxilo en el polímero acrílico con una epihalohidrina o una dihalohidrina tal como epiclorohidrina o diclorohidrina.

El polímero acrílico se puede preparar mediante técnicas tradicionales de polimerización iniciada con radicales libres, tales como polimerización en solución o en emulsión, como se conoce en la técnica, usando catalizadores adecuados que incluyen peróxidos orgánicos y compuestos de tipo azo y opcionalmente agentes de transferencia de

cadena tales como el dímero de alfa-metil estireno y dodecil mercaptano terciario. Los polímeros acrílicos adicionales que son adecuados para formar el polímero catiónico, que contiene hidrógeno activo y que se pueden usar en las composiciones de revestimiento electrodepositable de la presente invención incluyen las resinas que se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.455.806 y N° 3.928.157.

5 Como se ha indicado anteriormente, el polímero de formación de película principal también se puede obtener a partir de un poliuretano. Entre los poliuretanos que se pueden usar están los polioles poliméricos que se preparan haciendo reaccionar polioles de poliéster o polioles acrílicos tales como los que se ha mencionado anteriormente con un poliisocianato de modo que la relación equivalente de OH/NCO es mayor que 1:1 de modo que los grupos hidroxilo libre están presentes en el producto. También se pueden usar alcoholes polihídricos inferiores tales como
10 los que se han desvelado anteriormente para su uso en la preparación del poliéster en lugar de o en combinación con los polioles poliméricos.

Los ejemplos adicionales de polímeros de poliuretano adecuados para la formación de polímeros catiónicos, que contienen hidrógeno activo incluyen los polímeros de poliuretano, poliurea, y poli(uretano-urea) preparados tras hacer reaccionar polioles de poliéter y/o poliaminas de poliéter con poliisocianatos. Dichos polímeros de poliuretano se describen en la Patente de Estados Unidos N° 6.248.225.
15

Los grupos funcionales epóxido se pueden incorporar en el poliuretano mediante procedimientos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, los grupos epóxido se pueden incorporar haciendo reaccionar glicidol con grupos isocianato libre.

Los poliuretanos que contienen el grupo sulfonio también se pueden preparar por al menos reacción parcial de compuestos de sulfuro con funcionalidad hidroxilo, tales como tiodiglicol y tiodipropanol, que da como resultado la incorporación de azufre en la cadena principal del polímero. El polímero que contiene azufre se hace reaccionar después con un compuesto de epoxi monofuncional en presencia de ácido para formar el grupo sulfonio. Los compuestos de epoxi monofuncionales apropiados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, glicidol, fenilglicidil éter, y CARDURA E, disponible en Resolution Performance Products.
20

Además de su obtención a partir de un poliepóxido o de un poliuretano, el polímero de formación de película principal también se puede obtener a partir de un poliéster. Dichos poliésteres se pueden preparar de una forma conocida mediante condensación de alcoholes polihídricos y de ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentil glicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilol propano, y pentaeritritol. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados usados para preparar el poliéster incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar los equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos cuando existan o ésteres de alquilo inferior de los ácidos tales como los ésteres de metilo. Además, también se pueden usar como componentes del poliéster hidroxiacidos y/o lactonas, tales como caprolactona y/o
30 ácido 12-hidroxiesteárico.
35

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

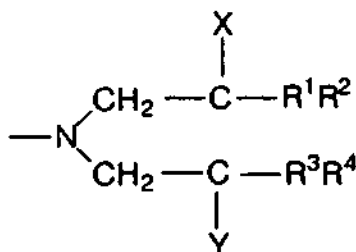
Los grupos funcionales epóxido se pueden incorporar en el poliéster haciendo reaccionar grupos carboxilo en el poliéster con una epihalohidrina o una dihalohidrina tal como epiclorohidrina o diclorohidrina. Como alternativa, en algunas realizaciones, se puede incorporar un poliéster con funcionalidad ácida en un polímero de epoxi por reacción de grupos carboxilo con un exceso de poliepóxido.
40

Los grupos salinos de sulfonio se pueden introducir mediante la reacción de un polímero que contiene grupos epoxi de los tipos que se han descrito anteriormente con un sulfuro en presencia de un ácido, como se describe en las Patentes de Estados Unidos N° 3.959.106 y N° 4.715.898. Los grupos sulfonio se pueden introducir en las cadenas principales de poliéster descritas usando condiciones de reacción similares.
45

En algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal comprende adicionalmente grupos salinos de amina catiónica que se obtienen a partir de grupos amino lateral y/o terminal. Por "terminal y/o lateral" se refiere a que los grupos amino primario y/o secundario están presentes en forma de un sustituyente que es lateral a o en la posición terminal de la cadena principal polimérica, o, como alternativa, es un sustituyente del grupo terminal de un grupo que es lateral y/o terminal de la cadena principal del polímero. En otras palabras, no se necesita que los grupos amino a partir de los cuales se obtienen los grupos salinos de amina catiónica estén dentro de la cadena principal polimérica. Los grupos amino lateral y/o terminal pueden tener las siguientes estructuras (I) o (II):
50

(V) -NHR

y/o



(VI)

en las que R representa H o alquilo C₁ a C₁₈; R¹, R², R³, y R⁴ son iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente H o alquilo C₁ a C₄; y X e Y pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente un grupo hidroxilo y/o un grupo amino.

5 Como se usa en conjunto con las estructuras (V) y (VI), "alquilo" se refiere a grupos de hidrocarburo monovalente lineal o ramificado, cíclicos o acíclicos, alquilo y aralquilo. Los grupos alquilo pueden estar sin sustituir o sustituidos con uno o más heteroátomos, por ejemplo, átomos que no son hidrógeno ni carbono tales como uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre.

10 Los grupos amino lateral y/o terminal representados mediante las estructuras (V) y (VI) mencionadas anteriormente se pueden obtener a partir de un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en amoniaco, metilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-hidroxietyl etilendiamina, dietilentriamina, y mezclas de los mismos. Uno o más de estos compuestos se hacen reaccionar con uno o más de los polímeros que se han descrito anteriormente, por ejemplo, un polímero de poliepóxido, cuando se abre el anillo de los grupos epoxi mediante reacción con una poliamina, proporcionando por lo tanto grupos amino terminales y grupos hidroxilo secundarios.

15 En algunas realizaciones, los grupos amino terminal tienen la estructura (VI) en la que tanto X como Y comprenden grupos amino primario (por ejemplo, el grupo amino se obtiene a partir de dietilentriamina). Se debería entender que en este caso, antes de la reacción con el polímero, los grupos amino primario se pueden bloquear, por ejemplo, por reacción con una cetona tal como metil isobutil cetona, para formar la dicetimina. Dichas cetiminas son las que se describen en la Patente de Estados Unidos N° 4.104.147, columna 6, línea 23 a columna 7, línea 23. Los grupos
20 cetimina se pueden descomponer tras dispersar el producto de la reacción de amina-epoxi en agua, proporcionando por lo tanto los grupos de amina primaria libres en forma de sitios en la reacción de curado.

En determinadas realizaciones, las aminas a partir de las que se obtienen los grupos amino lateral y/o terminal comprenden grupos de amina primaria y/o secundaria de modo que los hidrógenos activos de dichas aminas se consumirán por reacción con el agente de curado de poliisocianato bloqueado al menos parcialmente para formar
25 grupos o enlaces de urea durante la reacción de curado.

Se debería entender que, en algunas realizaciones, los hidrógenos activos asociados con el polímero de formación de película principal incluyen cualquier hidrógeno activo que sea reactivo con isocianatos a temperaturas suficientes para curar la composición de revestimiento electrodepositable como se ha analizado anteriormente (es decir, a temperaturas de o inferiores a 182,2 °C (360 °F)). Los hidrógenos activos se obtienen normalmente a partir de grupos hidroxilo reactivo, amino primario y secundario, incluyendo grupos mixtos tales como hidroxilo y amino primario. En algunas realizaciones de la presente invención, al menos una parte de los hidrógenos activos se obtienen a partir de grupos hidroxilo que comprenden grupos hidroxilo fenólicos. En algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal tiene un contenido de hidrógeno activo ≥ 1 miliequivalentes de hidrógeno activo por cada gramo de sólidos de resina. En otras realizaciones, el polímero de formación de película principal tiene un contenido de hidrógeno activo ≥ 4
30 miliequivalentes de hidrógeno activo por cada gramo de sólidos de resina. En determinadas realizaciones, el polímero de formación de película principal tiene un contenido de hidrógeno activo que varía entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal tiene un contenido de hidrógeno activo que varía de 2 a 3 miliequivalentes de hidrógeno activo por cada gramo de sólidos de resina.

40 El grado de formación de grupos salinos catiónicos debería ser tal que cuando la resina se mezcla con un medio acuoso y con otros ingredientes, se forme una dispersión estable de la composición de revestimiento electrodepositable. Por "dispersión estable" se refiere a una que no sedimenta o que se puede volver a dispersar fácilmente si se produce sedimentación. Además, la dispersión debería ser de carácter catiónico suficiente para que las partículas de resina dispersas se electrodepositen sobre un cátodo cuando se establece un potencial eléctrico
45 entre un ánodo y un cátodo sumergidos en la dispersión acuosa.

En determinadas realizaciones, el polímero de formación de película principal en la composición de revestimiento electrodepositable de la presente invención comprende $\geq 0,1$ miliequivalentes de grupo salino catiónico por cada

gramo de sólidos de resina. En otras realizaciones, el polímero de formación de película principal comprende $\leq 3,0$ miliequivalentes de grupo salino catiónico por cada gramo de sólidos de resina. En algunas realizaciones, los miliequivalentes de grupo salino catiónico por cada gramo de sólidos de resina en el polímero de formación de película principal varían entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de revestimiento electrodepositable comprende de 0,1 a 0,7 miliequivalentes de grupo salino catiónico por cada gramo de sólidos de resina.

Además, en algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal normalmente no está gelificado, y tiene un peso molecular medio en número ≥ 2000 . En otras realizaciones, el polímero de formación de película principal no está gelificado y tiene un peso molecular medio en número ≤ 15.000 . En determinadas realizaciones, el peso molecular medio del polímero de formación de película principal varía entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el peso molecular medio del polímero de formación de película principal varía de 5000 a 10.000. Como se usa en el presente documento, "sin gelificar" se refiere a un polímero que está básicamente libre de reticulación, y antes de la formación de grupos salinos catiónicos, la resina tiene una viscosidad intrínseca mensurable cuando se disuelve en un disolvente adecuado. En contraste, una resina gelificada, que tiene un peso molecular básicamente infinito, tendría una viscosidad intrínseca demasiado elevada para medirla.

En determinadas realizaciones, el polímero de formación de película principal está presente en la composición de revestimiento electrodepositable en una cantidad $\geq 40\%$ en peso en base total de sólidos de resina presentes en la composición de revestimiento electrodepositable. En otras realizaciones, el polímero de formación de película principal está presente en la composición de revestimiento electrodepositable en una cantidad $\leq 95\%$ en peso basado en el peso total de sólidos de resina presentes en la composición de revestimiento electrodepositable. En algunas realizaciones, el porcentaje en peso del polímero de formación de película principal en la composición de revestimiento electrodepositable varía entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, el polímero de formación de película principal está presente en la composición de revestimiento electrodepositable en una cantidad que varía de un 50% a un 75% en peso basado en el peso de los sólidos de resina totales presentes en la composición de revestimiento electrodepositable.

En algunas realizaciones, los polímeros de formación de película principal se pueden seleccionar entre polímeros acrílicos catiónicos tales como los que se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.455.806 y N° 3.928.157. En algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal se puede seleccionar entre los polímeros descritos en las Patentes de Estados Unidos N° 6.165.338 y N° 4.543.376, que se incorporan en el presente documento por referencia. En determinadas realizaciones, los polímeros de formación de película principal se pueden seleccionar entre polímeros que contienen grupos hidroxilo 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 óxido de polietileno y/o diaminas de óxido de polipropileno, y/o (iv) bisfenol A y éter diglicídico de bisfenol A. En otras realizaciones, los polímeros de formación de película principal pueden ser los que contienen grupos salinos de amina que incluyen, sin limitación, los productos de reacción solubilizados con ácido de poliepóxidos de aminas primarias o secundarias tales como los que se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.663.389; N° 3.984.299; N° 3.947.338; N° 3.947.339; y N° 4.116.900. Las aminas primarias o secundarias adecuadas incluyen, sin limitación, metil etanol amina, dietanolamina, dietilamina, dietilamina, dimetilamina, otras dialquilaminas, aminopropil dietanoles amina, o combinaciones de los mismos. Normalmente, estos polímeros que contienen grupos salinos de amina se usan en combinación con un agente de curado de isocianato bloqueado. El isocianato puede estar totalmente bloqueado como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.984.299 que se ha mencionado anteriormente o el isocianato puede estar parcialmente bloqueado y se puede hacer reaccionar con la cadena principal del polímero tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 3.947.338. Además, como resina formadora de película se pueden usar composiciones de un componente como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4.134.866 y en el documento DE-OS N° 2.707.405.

Además de polímeros que contienen grupos salinos de amina, también se pueden usar polímeros que contienen grupos salinos de amonio cuaternario. Los ejemplos de estos polímeros son los que se forman por reacción de un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria. Dichos polímeros se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.962.165; N° 3.975.346; y N° 4.001.101. Los ejemplos de otros polímeros catiónicos son polímeros que contienen grupos salinos de sulfonio ternario y polímeros que contienen grupos salinos de fosfonio cuaternario tales como los que se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.793.278 y N° 3.984.922, respectivamente. Además, se pueden usar polímeros formadores de película que se curan mediante transesterificación tal como se describe en la Solicitud Europea N° 12463. Además, se pueden usar composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich tal como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 4.134.932.

Como se ha indicado anteriormente, además de los (a) polímeros de formación de película principal, la mezcla de resinas comprende adicionalmente (b) un agente de curado (reticulado) que es reactivo con grupos funcionales reactivos, tales como los grupos de hidrógeno activo, sobre el polímero de formación de película principal. Los agentes de curado que se pueden usar con la presente invención incluyen, pero no se limitan a, uretano, isocianato, éster, o combinaciones de los mismos.

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

Los ejemplos no limitantes de carbonatos cíclicos adecuados que se pueden usar para formar el agente de curado de uretano, incluyen, sin limitación, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, o combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de carbonatos acíclicos adecuados que se pueden usar 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 combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones de la presente invención, el carbonato acíclico comprende carbonato de dimetilo. Los ejemplos no limitantes de aminas adecuadas que se pueden usar para formar el uretano, incluyen, sin limitación, dietilentriamina, dipropilentriamina, bis-hexametilentriamina, isoformondiamina, 4'-bis-aminociclohexilamina, xililendiamina, N-hidroxietil etilendiamina, hexametilentriamina, trisaminoetilamina, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el agente de curado es el producto de la reacción de una poliamina y un carbonato cíclico. Se entenderá que en determinadas realizaciones, las aminas primarias de la poliamina se hacen reaccionar con el carbonato cíclico. En algunas realizaciones de la presente invención, el producto de la reacción de la poliamina y del carbonato cíclico se puede hacer reaccionar con un polímero con funcionalidad epoxi tal como los que se usan para preparar el vehículo principal y/o el vehículo de molienda. Específicamente, en algunas realizaciones, la amina secundaria del producto de reacción se hace reaccionar con el grupo funcional epoxi del polímero con funcionalidad epoxi.

Los ejemplos no limitantes de isocianatos adecuados que se pueden usar para formar el agente de curado de uretano incluyen, sin limitación, diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de metileno difenilo, diisocianato de isoformona, diisocianato de hexametileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de norbornano, y diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de isoformona y 4,4'-metileno-bis-(isocianato de ciclohexilo), diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de p-fenileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de 2,4- o 2,6-tolueno, poliisocianatos superiores tales como 4,4',4'-trisisocianato de trifenilmetano, triisocianato de 1,2,4-benceno e isocianato de polimetileno polifenilo, y trímeros de diisocianato de 1,6-hexametileno, o combinaciones de los mismos. Se debería indicar que también se pueden usar en la presente invención los dímeros, trímeros y materiales con funcionalidad superior de estos isocianatos. Los ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados que se pueden usar para formar el uretano incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, éteres de glicol, y otros alcoholes.

Como se ha indicado anteriormente, los agentes de curado adecuados para los polímeros que contienen grupos salinos de amina, polímeros acrílicos catiónicos, y/o polímeros que contienen grupos hidroxilo incluyen isocianatos así como isocianatos bloqueados. Se debería indicar que, como se usa en el presente documento, "isocianatos" también incluye poliisocianatos y viceversa. El agente de curado de poliisocianato puede ser un poliisocianato totalmente bloqueado básicamente sin grupos isocianato libres, o puede estar parcialmente bloqueado y reaccionar con la cadena principal de la resina como se describe en Patente de Estados Unidos N° 3.984.299. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático, un poliisocianato aromático, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se usan diisocianatos, aunque en otras realizaciones se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de o en combinación con diisocianatos.

También se pueden usar prepolímeros de isocianato, por ejemplo, los productos de reacción de poliisocianatos con polioles tales como neopentilglicol y trimetilolpropano o con polioles poliméricos tales como dioles y trioles de policaprolactona (relación equivalente de NCO/OH mayor que uno). Se puede usar una mezcla de 4,4'-diisocianato de difenilmetano e isocianato de polimetileno polifenilo.

Como un agente de bloqueo para el poliisocianato se puede usar cualquier alcohol o poliol adecuado en la composición de revestimiento electrodepositable de la presente invención siempre que 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, fenil carbinol, metilfenil carbinol, éter monobutílico del etilenglicol, éter monobutílico del dietilenglicol, éter monometílico del etilenglicol, éter monometílico del propilenglicol, o combinaciones de los mismos.

En determinadas realizaciones de la presente invención, el agente de bloqueo comprende uno o más 1,3-glicoles y/o 1,2-glicoles. En una realización de la presente invención, el agente de bloqueo comprende uno o más 1,2-glicoles, normalmente uno o más 1,2-glicoles C₃ a C₆. Por ejemplo, el agente de bloqueo se puede seleccionar entre al menos uno de 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,2-pentanodiol, timetilpentenodiol, y/o 1,2-hexanodiol.

Otros agentes de bloqueo adecuados incluyen oximas tales como metil etil cetoxima, acetona oxima y ciclohexanona oxima y lactamas tales como epsilon-caprolactama.

Como se ha indicado anteriormente, en algunas realizaciones, el agente de curado que se usa en la presente invención es un agente de curado de éster. Se debería indicar que, como se usa el presente documento, "éster" también incluye poliésteres. Por consiguiente, en algunas realizaciones, un agente de curado de poliéster. Los

agentes de curado de poliéster adecuados incluyen materiales que tienen más de un grupo éster por molécula. Los grupos éster están presentes en una cantidad suficiente para realizar la reticulación, por ejemplo a temperaturas hasta 250 °C, y tiempos de curado de hasta 90 minutos. Se debería entender que las temperaturas de curado y los tiempos de curado aceptables dependerán de los sustratos a revestir y de sus usos finales.

- 5 Los compuestos generalmente adecuados como agente de curado de poliéster son poliésteres de ácidos policarboxílicos. Los ejemplos no limitantes incluyen ésteres de bis(2-hidroxiálquilo) de ácidos dicarboxílicos, tales como azelato de bis(2-hidroxi-butilo) y tereftalato de bis(2-hidroxi-etilo); trimelitato de tri(2-etilhexanoílo); y ésteres de poli(2-hidroxiálquilo) de semiésteres ácidos preparados a partir de un anhídrido de ácido dicarboxílico y un alcohol, incluyendo alcoholes polihídricos. El último tipo es adecuado para proporcionar un poliéster con una funcionalidad final superior a 2. Un ejemplo adecuado incluye un poliéster preparado tras hacer 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 inferiores a 150 °C, y después hacer reaccionar 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 poliéster (ii) puede comprender un anhídrido. Otro poliéster adecuado comprende un tereftalato de polialquilenglicol terminado en 2-hidroxiálquilo inferior.

En algunas realizaciones, el poliéster comprende al menos un grupo éster por molécula en el que el átomo de carbono adyacente al hidroxilo esterificado tiene un grupo hidroxilo libre.

- 20 También es adecuado el poliéster tetrafuncional preparado a partir del semiéster intermedio preparado por reacción de anhídrido trimelítico y propilenglicol (relación molar de 2:1), después haciendo reaccionar el compuesto intermedio con 1,2-epoxi butano y el éster de glicidilo de ácidos monocarboxílicos ramificados.

- 25 En algunas realizaciones, cuando la resina que contiene hidrógeno activo comprende grupos salinos catiónicos, el agente de curado de poliéster está básicamente libre de ácido. Para los fines de la presente invención, por "básicamente libre de ácido" se refiere a que tiene menos de 0,2 meq/g de ácido. Para los sistemas acuosos, por ejemplo para el electrorrevestimiento catódico, composiciones de revestimiento, los agentes de curado de poliéster adecuados pueden incluir poliésteres no ácidos preparados a partir de un anhídrido de ácido policarboxílico, uno o más glicoles, alcoholes, monoéteres del glicol, polioles, y/o monoepóxidos.

- 30 Los anhídridos policarboxílicos adecuados pueden incluir anhídridos de ácido de dicarboxílico, 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 anhídridos.

- 35 Los alcoholes adecuados pueden incluir alcoholes lineales, cíclicos o ramificados. Los alcoholes pueden ser alifáticos, aromáticos o aralifáticos por naturaleza. Como se usa en el presente documento, se pretende que los términos glicoles y monoepóxidos incluyan compuestos que contienen no más de dos grupos alcohol por molécula que se pueden hacer reaccionar con funciones de ácido carboxílico o anhídrido a temperaturas inferiores a 150 °C.

Los monoepóxidos adecuados pueden incluir ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos ramificados. Además, se pueden usar 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.

- 40 Se pueden preparar poliésteres no ácidos, por ejemplo, haciendo reaccionar, en una o más etapas, anhídrido trimelítico (TMA) con ésteres de glicidilo 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 dimetil amina, a temperaturas de 50-150 °C. Además, se puede hacer reaccionar anhídrido trimelítico con 3 equivalentes molares de un monoalcohol tal como 2-etilhexanol.

- 45 Como alternativa, primero se puede hacer reaccionar anhídrido trimelítico (1 mol) con un glicol o un éter monoalquílico de glicol, tal como éter monobutílico del etilenglicol en una relación molar de 1:0,5 a 1:1, tras lo que se permite que el producto reaccione con 2 moles de ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos ramificados. Además, el anhídrido de ácido policarboxílico es decir, los que contienen dos o tres funciones carboxilo por molécula) o una mezcla de anhídridos de ácido policarboxílico se puede hacer reaccionar simultáneamente con un glicol, tal como 1,6-hexanodiol y/o mono-éter de glicol y monoepóxido, tras lo que se puede hacer reaccionar el producto con monoepóxidos, si se desea. Para las composiciones acuosas estos poliésteres no ácidos se pueden modificar también con poliaminas tales como dietilentriamina para formar poliésteres de amida. Dichos poliésteres "modificados con aminas" se pueden incorporar en los aductos de amina lineal o ramificada que se han descrito anteriormente para formar ésteres de aductos de autocurado de aminas.

- 55 Los poliésteres no ácidos de los tipos que se han descrito anteriormente son normalmente solubles en disolventes orgánicos, y normalmente se pueden mezclar fácilmente con la resina formadora de película principal que se ha descrito anteriormente.

Los poliésteres adecuados para su uso en un sistema acuoso o en mezclas de dichos materiales dispersos en agua normalmente en presencia de resinas comprenden grupos salinos catiónicos.

5 En algunas realizaciones, los agentes de curado de poliisocianato se usan normalmente en conjunto con los polímeros catiónicos de formación de película principal en cantidades $\geq 5\%$ en peso basado en el peso total de los sólidos de resina del baño de electrodeposición. En otras realizaciones, los agentes de curado de poliisocianato se usan normalmente en conjunto con los polímeros catiónicos de formación de película principal en cantidades $\leq 60\%$ en peso basado en el peso total de los sólidos de resina del baño de electrodeposición. En otras realizaciones más, la cantidad de polímeros de formación de película principal pueden variar entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, los agentes de curado de poliisocianato se pueden usar en conjunto con los polímeros catiónicos de formación de película principal en una cantidad que varía de un 20 % a un 50 % en peso basado en el peso total de los sólidos de resina del baño de electrodeposición.

15 En algunas realizaciones, el agente de curado que se puede usar en la composición de electrorrevestimiento es el agente de curado que se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.902.473, que se incorpora en el presente documento por referencia.

Se entiende que un experto en la materia puede determinar un agente de curado apropiado para un polímero de formación de película principal en particular basado en la funcionalidad del polímero de formación de película principal.

20 En determinadas realizaciones, al menos una parte del agente de curado está químicamente unida al polímero de formación de película principal. En otras realizaciones, el agente de curado no está químicamente unido al polímero de formación de película principal y se añade a la composición de revestimiento electrodepositable en forma de un aditivo.

25 El segundo componente (vehículo de molienda) de un baño de electrodeposición comprende generalmente una composición de pigmento (pasta de pigmento), que puede tener uno o más pigmentos, un polímero dispersable en agua, y, opcionalmente, aditivos tales como tensioactivos, agentes humectantes, catalizadores, adyuvantes de dispersión, o combinaciones de los mismos. Se debería indicar que el polímero dispersable en agua del vehículo de molienda puede ser el mismo o diferente del polímero de formación de película principal en la mezcla de resinas. La composición de pigmento usada en el vehículo de molienda puede ser del tipo convencional que comprende pigmentos de, por ejemplo, óxidos de hierro, cromato de estroncio, negro de humo, polvo de carbón, dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, así como pigmentos de color tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio, amarillo de cromo y similares. En algunas realizaciones, la composición del pigmento puede comprender pigmentos de efecto tales como, pero no limitados a, pigmentos electroconductores y/o fotocromáticos. El contenido en pigmentos de la dispersión se expresa normalmente en forma de una relación de pigmento a resina. En la práctica de la invención, cuando se usa un pigmento, la relación de pigmento a resina está dentro normalmente del intervalo de aproximadamente 0,02:1 a 1:1. Los otros aditivos mencionados anteriormente están normalmente en la dispersión en cantidades de aproximadamente un 0,01 % a un 3 % en peso basado en el peso de los sólidos de resina.

35 El primer y el segundo componentes del baño de electrodeposición se dispersan juntos en un medio acuoso que comprende agua y, normalmente, disolventes coalescentes para formar el baño de electrodeposición. Los disolventes coalescentes útiles que se pueden usar en el baño de electrodeposición incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y/o cetonas. En una realización, los disolventes coalescentes incluyen alcoholes, polioles y cetonas. Los disolventes coalescentes específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno y propilenglicol y los éteres monoetilico, monobutilico y monohexílico del etilenglicol. En determinadas realizaciones, la cantidad de disolvente coalescente usado en el baño de electrodeposición es $\geq 0,01\%$ en peso basado en el peso total del medio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición. En otras realizaciones, la cantidad de disolvente coalescente usado en el baño de electrodeposición es $\leq 25\%$ en peso basado en el peso total del medio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición. En otras realizaciones más, la cantidad de disolvente coalescente usado en el baño de electrodeposición puede variar entre cualquier combinación de valores, que se indicaron en los párrafos precedentes, incluyendo los valores indicados. Por ejemplo, en una realización, la cantidad de disolvente coalescente usado en el baño de electrodeposición puede variar de un 0,05 % a un 5 % en peso basado en el peso total del medio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición.

40 Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones, la guanidina cíclica puede estar en forma de un aditivo que se añade a una composición de revestimiento electrodepositable. En algunas realizaciones, el aditivo se añade "puro", es decir, se añade directamente en la composición de revestimiento electrodepositable sin mezcla ni reacción previa con los otros componentes que comprenden la composición de revestimiento electrodepositable. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el aditivo se añade "puro" en un baño de electrodeposición y/o a componentes que se usan para formar el baño de electrodeposición (por ejemplo, mezcla de resinas y/o vehículo de molienda). En otras realizaciones, el aditivo se añade a un medio acuoso antes de que el medio acuoso se añada al baño de electrodeposición. Por ejemplo, el aditivo se puede añadir a un medio acuoso, que se añade al baño de electrodeposición, después de haber preparado el baño de electrodeposición (es decir, añadido posteriormente). En

5 algunas realizaciones, el aditivo se añade "puro" en la mezcla de resinas y/o en el vehículo de molienda antes de que se disperse la mezcla de resinas y/o el vehículo de molienda en un medio acuoso. En otras palabras, el aditivo se puede añadir a la mezcla de resinas y/o al vehículo de molienda antes de la formación del baño de electrodeposición. La preparación de dicho aditivo se analizará con mayor detalle en la sección de Ejemplos que sigue a continuación.

En determinadas realizaciones, el aditivo que se añade a la composición de revestimiento electrodepositable comprende un producto de reacción de la guanidina cíclica y un compuesto monofuncional. Los compuestos monofuncionales adecuados incluyen, sin limitación, un compuesto de mono-glicidilo tal como fenol glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, éster de glicidilo del ácido decanoico, o combinaciones de los mismos.

10 Además, en algunas realizaciones, la guanidina cíclica de la presente invención se incorpora en la mezcla de resinas y/o el vehículo de molienda como parte de una mezcla que comprende la guanidina cíclica y un componente adicional. Se observará que la guanidina cíclica así como el componente adicional son ambos reactivos con un grupo funcional sobre el polímero de formación de película principal y/o el polímero dispersable en agua de la mezcla de resinas y/o vehículo de molienda, respectivamente. En algunas realizaciones, el componente adicional es un "paquete de aminas" que se añade a la mezcla de resinas y/o al vehículo de molienda. Como se usa en el presente documento, "paquete de aminas" se refiere a una mezcla de aminas, tales como, sin limitación, poliaminas, aminas primarias, aminas secundarias, carbamatos de aminas, aminas terciarias, o combinaciones de los mismos.

15 En otras realizaciones, el componente adicional puede incluir un sulfuro o una combinación de un paquete de aminas y un sulfuro. Los sulfuros adecuados que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, sulfuros con funcionalidad hidroxil, tal como tiodietanol.

En determinadas realizaciones, el componente adicional comprende otros grupos funcionales tales como, sin limitación, alcoholes, aminas terciarias, uretanos, ureas, cetiminas, carbamatos, o combinaciones de los mismos.

25 En algunas realizaciones, el grupo con funcionalidad carbamato es un producto de reacción de una poliamina y un carbonato, tal como un carbonato cíclico. Las poliaminas adecuadas que se pueden usar para formar el carbamato incluyen, sin limitación, dietilentriamina, dipropilentriamina, bis-hexametilentriamina, isoforondiamina, 4'-bis-aminociclohexilamina, xililendiamina, N-hidroxietilendiamina, hexametilentriamina, trisaminoetilamina, o combinaciones de las mismas. En determinadas realizaciones, la poliamina comprende aminas primarias y/o secundarias. Los carbonatos adecuados que se pueden usar para formar el carbamato incluyen, sin limitación, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, o mezclas de los mismos.

30 En algunas realizaciones, el componente adicional comprende un producto de reacción de una poliamina y un carbonato. Las poliaminas y los carbonatos que se enumeran en el párrafo precedente son adecuados para su uso en la formación de dicho producto de reacción. En determinadas realizaciones, la poliamina comprende una amina primaria y una amina secundaria. En algunas realizaciones, al menos una parte de la amina primaria de la poliamina se hace reaccionar con un carbonato cíclico para formar un carbamato.

35 En algunas realizaciones, la guanidina cíclica es el único componente de la mezcla que reacciona con el polímero de la mezcla de resinas y/o el vehículo de molienda.

40 Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones, la guanidina cíclica se puede incorporar en un polímero, tal como el polímero de formación de película principal y/o el polímero dispersable en agua del vehículo de molienda, de una composición de revestimiento electrodepositable. Para mayor claridad, el polímero de formación de película principal y el polímero dispersable en agua del vehículo de molienda se denominarán generalmente "polímero." Por ejemplo, la guanidina cíclica se puede incorporar en un polímero mediante una reacción entre la guanidina cíclica y un grupo funcional en el polímero. En algunas realizaciones, la guanidina cíclica se incorpora en un polímero con funcionalidad epoxi por reacción con un grupo funcional epoxi en el polímero. La preparación de un polímero que incorpora la guanidina cíclica se analizará con mayor detalle en la sección de Ejemplos que sigue a continuación.

45 En algunas realizaciones de la presente invención, el producto polimérico de reacción de la guanidina cíclica y un polímero se puede volver catiónico y dispersable en agua mediante una diversidad de procedimientos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el producto de reacción de un polímero y de la guanidina cíclica se vuelve catiónico y dispersable en agua por neutralización de al menos una parte de los restos de la guanidina cíclica que están unidos al polímero con un ácido tal como ácido láctico, ácido acético, ácido sulfámico, ácido fórmico, ácido fosfórico, ácido metanosulfónico, ácido paratoluenosulfónico, ácido dimetilolpropiónico, otros ácidos, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el polímero se vuelve catiónico y dispersable en agua por neutralización de al menos una parte de las aminas que están unidas al polímero con un ácido (es decir, las guanidina cíclicas no se neutralizan). En otras realizaciones más, el polímero se vuelve catiónico y dispersable en agua por neutralización de al menos una parte de las guanidinas cíclicas y al menos una parte de las aminas, cada una de las cuales están unidas al polímero, con un ácido.

55 Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones de la invención, el agente de curado que se usa en la composición de revestimiento electrodepositable comprende el producto de reacción de la guanidina cíclica y

un isocianato. En algunas realizaciones, el isocianato comprende isocianato alifático, un isocianato aromático, o combinaciones de los mismos. Una ventaja potencial de estas realizaciones es que la incorporación de la guanidina cíclica en el agente de curado crea un catalizador de curado bloqueado. En otras palabras, tras aplicar calor al agente de curado, la guanidina cíclica se libera del agente de curado y se usa para catalizar el procedimiento de curado de la composición de revestimiento electrodepositable.

Además, en algunas realizaciones, la guanidina cíclica se usa para bloquear al menos una parte del agente de curado. En consecuencia, se entenderá que una vez que el agente de curado se desbloquea (es decir, la guanidina cíclica ya no está bloqueando el agente de curado), el agente de curado es capaz de reaccionar con los grupos funcionales en el polímero de formación de película principal curando por lo tanto el polímero de formación de película principal mientras que la guanidina cíclica cataliza el procedimiento de curado.

Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones, un aditivo de control de cráteres, que se puede incorporar en la composición de revestimiento electrodepositable, puede comprender la guanidina cíclica. Los aditivos de control de cráteres adecuados incluyen, sin limitación, los que se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 4.420.574, N° 4.423.166, y N° 4.423.850, que se incorporan en el presente documento por referencia. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la guanidina cíclica se puede usar en lugar de al menos una parte de las aminas que se usan para formar el aditivo de control de cráteres.

Como se ha indicado anteriormente, en algunas realizaciones, un microgel, que se puede incorporar en la composición de revestimiento electrodepositable, puede comprender la guanidina cíclica. Un microgel adecuado que se puede usar se describe en la Patente de Estados Unidos N° 5.096.556, que se incorpora en el presente documento por referencia. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, la guanidina cíclica se puede usar en lugar de al menos una parte de las aminas que se usan para formar el microgel.

La composición de revestimiento electrodepositable de la presente invención se puede aplicar sobre un número de sustratos. En consecuencia, la presente invención se dirige adicionalmente a un sustrato que está revestido, al menos en parte, con la composición de revestimiento electrodepositable que se describe en el presente documento. Se entenderá que la composición de revestimiento por electrorrevestimiento se puede aplicar sobre un sustrato en forma de una monocapa o en forma de una capa de revestimiento en un compuesto de revestimiento multicapa. 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 un plástico niquelado. Por ejemplo, el metal o la aleación metálica pueden incluir aluminio y/o acero. En una realización, el acero podría ser acero laminado en frío, acero electrolgalvanizado y acero galvanizado por inmersión en caliente. En una realización, al menos una parte de la superficie de la superficie metálica sobre la que se aplica el revestimiento está tratada previamente con fosfato, tal como fosfato de cinc. En determinadas realizaciones, el sustrato revestido puede comprender una parte de un vehículo tal como un cuerpo vehicular (por ejemplo, sin limitación, puerta, panel de carrocería, cubierta de la tapa del maletero, panel de techo, capó, y/o techo) y/o un marco vehicular. Como se usa en el presente documento, el término "vehículo" o variaciones del mismo incluye, pero no se limita a vehículos civiles, comerciales, y militares terrestres tales como automóviles y camiones.

Además, la composición de revestimiento electrodepositable de la presente invención se puede aplicar sobre el sustrato para transmitir una gran diversidad de propiedades tales como, pero no limitadas a, resistencia a la corrosión, resistencia al desconchado, relleno (es decir, capacidad de ocultar la rugosidad del sustrato subyacente), resistencia a la abrasión, daño por impacto, resistencia a la llama y/o al calor, resistencia química, resistencia a la luz UV, y/o integridad estructural.

Dependiendo del sustrato, la composición de revestimiento electrodepositable se aplica (es decir, se electrodeposita) sobre un sustrato usando una tensión que puede variar de 1 voltio a varios miles de voltios. En una realización, la tensión que se usa varía de 50 voltios a 500 voltios. Además, en una realización, la densidad de la corriente está normalmente entre 0,045 amperios y amperios 0,45 por metro cuadrado. Se entenderá, sin embargo, que la densidad de la corriente tiende a disminuir durante la electrodeposición lo que es una indicación de la formación de una película aislante.

Después de haber aplicado el revestimiento sobre el sustrato mediante electrodeposición, en una realización, el revestimiento se cura por cocción del sustrato a una temperatura elevada que varía de 90 °C a 260 °C durante un periodo de tiempo que varía de 1 minuto a 40 minutos.

Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones, la composición de revestimiento electrodepositable de la presente invención se usa en una capa de electrorrevestimiento que es parte de un compuesto de revestimiento multicapa que comprende un sustrato con diversas capas de revestimiento. Las capas de revestimiento pueden incluir una capa de tratamiento previo, tal como una capa de fosfato (por ejemplo, capa de fosfato de cinc), una capa de electrorrevestimiento que se obtiene de la composición de revestimiento electrodepositable de la presente invención, y capas de revestimiento superior adecuadas (por ejemplo, capa de base, capa de revestimiento transparente, monocapa pigmentada, y composiciones de compuestos de color más claro). Se entiende que las capas de revestimiento superior adecuadas incluyen cualquiera de las conocidas en la técnica, y cada una puede ser independientemente a base de agua, a base de disolvente, en forma de partículas

sólidas (*es decir*, una composición de revestimiento en polvo), o en forma de una suspensión en polvo. El revestimiento superior incluye normalmente un polímero formador de película, material de reticulación y, si existe una capa o monocapa de base coloreada, uno o más pigmentos. En una realización, la capa de imprimación se dispone entre la capa de electrorrevestimiento y la capa de revestimiento de base. En determinadas realizaciones, se aplican una o más de las capas de revestimiento superior sobre una capa subyacente básicamente sin curar. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se aplica una capa de revestimiento transparente sobre al menos una parte de una capa de revestimiento de base básicamente sin curar (húmedo sobre húmedo), y ambas capas se curan simultáneamente en un procedimiento corriente abajo.

Además, en algunas realizaciones, las capas de revestimiento superior se pueden aplicar directamente sobre la capa de revestimiento electrodepositable. En otras palabras, en algunas realizaciones, el sustrato carece de una capa de imprimación. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se aplica una capa de pintura de base directamente sobre al menos una parte de la capa de revestimiento electrodepositable.

También se entenderá que en determinadas realizaciones, las capas de revestimiento superior se pueden aplicar sobre una capa subyacente a pesar del hecho de que la capa subyacente no se ha curado totalmente. Por ejemplo, la capa de revestimiento transparente se puede aplicar sobre una capa de revestimiento de base aunque en la capa de base de revestimiento no se haya sometido a una etapa de curado. Después ambas capas se pueden curar durante una etapa de curado posterior eliminando por lo tanto la necesidad de curar la capa de base de revestimiento y la capa de revestimiento transparente por separado.

En determinadas realizaciones, ingredientes adicionales tales como colorantes y cargas pueden estar presentes en las diversas composiciones de revestimiento a partir de las que resultan las capas de revestimiento superior. Se pueden usar cualquier colorante y carga. Por ejemplo, el colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas, dispersiones, soluciones y/o escamas discretas. Se puede usar un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención. Se debería indicar que, en general, el colorante puede estar presente en una capa del compuesto multicapa en cualquier cantidad suficiente para transmitir la propiedad, efecto visual y/o de color deseados.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los que se usan en la industria de la pintura y/o se indican en la Asociación de Fabricantes de Colores en Seco (DCMA), así como en composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o sin aglomerar. Los colorantes se pueden incorporar en los revestimientos por molienda o por mezcla simple. Los colorantes se pueden incorporar por molienda en el revestimiento mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la materia.

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmentos incluyen, pero no se limitan a, pigmento bruto de carbazol y dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, de tipo sal (laca colorante), benzoimidazolona, condensación, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol, pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("BO rojo de DPP"), dióxido de titanio, negro de humo, óxido de cinc, óxido de antimonio, etc. y pigmentos opacificantes 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" se pueden usar indistintamente.

Los ejemplos de colorantes incluyen, pero no se limitan a, los que son a base de disolventes y/o acuosos tales como colorantes ácidos, colorantes azoicos, colorantes básicos, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes reactivos, colorantes al disolvente, colorantes de azufre, colorantes con mordiente, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoides, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbena, y trifenil metano.

Los ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos a base de agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado de Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorante que producen un color visible y/o opacidad y/o efecto visual deseados. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula inferior a 150 nm, tal como inferior a 70 nm, o inferior a 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir mediante trituración de pigmentos orgánicos o inorgánicos almacenados con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas y procedimientos para prepararlas se identifican en la Patente de Estados Unidos N° 6.875.800 B2, que se incorpora en el presente documento por referencia. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase de gas, y desgaste químico (*es decir*, disolución

parcial). Para minimizar la reaglomeración de las nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la que se dispersan "micropartículas del compuesto" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Los ejemplos de dispersiones de nanopartículas revestidas con resina y los procedimientos para prepararlas se identifican en la Solicitud de Estados Unidos N° 10/876.031 presentada el 24 de junio de 2004, que se incorpora en el presente documento por referencia, y en la Solicitud Provisional de Estados Unidos N° 60/482.167 presentada el 24 de junio de 2003, que también se incorpora en el presente documento por referencia.

En algunas realizaciones, las composiciones de efectos especiales que se pueden usar en una o más capas de la composición de revestimiento multicapa incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, aspecto nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como reflectividad, opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de modo que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se observa desde diferentes ángulos. Los ejemplos de composiciones de efecto de color adicionales se identifican en la Patente de Estados Unidos N° 6.894.086, y se incorporan en el presente documento por referencia. Las composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que la interferencia procede de un diferencial de índice de refracción en el interior del material y no debido a un diferencial de índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En otras realizaciones, una composición fotosensible y/o una composición fotocromática, que altera su color de forma reversible cuando se expone a una o más fuentes de luz, se pueden usar en un número de capas en el compuesto multicapa. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia y la estructura alterada presenta un nuevo color que es diferente al color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que se recupera el color original de la composición. En una realización no limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y presentar un color en un estado excitado. El cambio total de color puede aparecer de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Los ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocromáticos.

En determinadas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática pueden estar asociadas con y/o al menos parcialmente unidas a, tal como mediante enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En contraste con algunos revestimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada con y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, presenta una migración mínima fuera del revestimiento. Los ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas y procedimientos para la preparación de las se identifican en la Solicitud de Estados Unidos con N° de Serie 10/892,919 presentada el 16 de julio de 2004 y se incorporan en el presente documento por referencia.

Aunque las realizaciones específicas de la invención se han descrito en detalle, los expertos en la materia observarán que se podrían desarrollar diversas modificaciones y alternativas a esos detalles a la vista de las enseñanzas generales de la divulgación. En consecuencia, se pretende que las disposiciones particulares desveladas sean solamente ilustrativas y no limitantes en cuanto al alcance de la invención que va a proporcionar la amplitud completa de las reivindicaciones adjuntas y todos y cada uno de los equivalentes de las mismas.

Ejemplos

Ejemplo 1

(a) Una Resina Electrodepositable Sin Dispersar

A	EPON 880 ¹	1103,88
	Bisfenol A	402,83
	Metil isobutil cetona	168,60
B	Yoduro de etiltrifenil fosfonio	1,45
C	Agente de Reticulación ²	961,62
D	Dietanol amina	18,94

ES 2 411 474 T3

E	Dicetimina ³	97,64
F	Butil carbitol y formaldehído	294,91
	Metil isobutilo	92,34
G	Aditivo de epoxi ⁴	790,10
<p>1. Resina de epoxi disponible en Hexion Specialty Chemicals 2. Agente de Reticulación preparado a partir de la reacción de Hexametilentriamina y carbonato de propileno en sólidos al 70 % en MIBK 3. Dicetimina de MIBK de dietilentriamina a un 72,7 % en MIBK 4. El aditivo de epoxi se preparó por reacción de EPON 880 con BPA a EEW de 935 y por aminación con dietanol amina y cetimina.</p>		

5 Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos A y B se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura, capa de N₂ y se calienta a 130 °C. La mezcla presenta exotermia. Empezar con un mantenimiento de 1 hora a 145 °C. El pico de exotermia fue 146 °C y se permitió que la temperatura descendiera a 145 °C. Después de 1 hora, la reacción se enfrió a 110 °C y se añadieron las cargas C, D y E. La mezcla se mantuvo a 115 °C durante dos horas. Después se añadió la carga F y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos. Después se añadió la carga G y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos adicionales.

Ejemplo 2:

(a) Un Agente de Reticulación

Nº	Material	g
1	Isocianato ¹	1876,00
2	Dilaurato de dibutylestaño	0,35
3	Metil isobutil cetona (mibk)	21,73
4	Éter monobutílico de dietilenglicol	454,24
5	Éter monobutílico de etilenglicol	1323,62
6	Metilisobutil cetona (mibk)	296,01
1. Rubinato M, disponible en Huntsman Corporation		

10 Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos 1, 2 y 3 se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura y capa de N₂. La carga 4 se añadió lentamente permitiendo que la temperatura aumentara a 60 °C. Después la mezcla se mantuvo a 60 °C durante 30 minutos. Después se añadió la carga 5 durante aproximadamente 2 horas permitiendo que la temperatura aumentara hasta un máximo de 110 °C. Después se añadió la carga 6 y la mezcla se mantuvo a 110 °C hasta que el espectro de i.r. no indica isocianato residual.

15

Ejemplo 3

(a) Una Resina Catiónica

Nº	Material	G
1	EPON 828 ¹	614,68
2	Bisfenol A	265,42
3	MACOL 98 A MOD 1 ²	125,0
4	Metilisobutil cetona (mibk)	31,09
5	Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,60
6	MACOL 98 A MOD 1 ²	125,00
7	Metilisobutil cetona (mibk)	52,05
8	Ejemplo 2, agente de reticulación	719,67

ES 2 411 474 T3

9	Cetimina ³	57,01
10	N-metil etanolamina	48,68
11	Ácido sulfámico	19,36
12	H ₂ O	573,84
13	H ₂ O	657,65
14	H ₂ O	550,0
1. Resina de epoxi disponible en Hexion Specialty Chemicals. 2. Aducto de óxido de etileno y bisfenol disponible en BASF Corporation. 3. Dicitimina de MIBK de dietilentriamina a un 72,7 % en MIBK.		

Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos 1, 2, 3, 4 y 5 se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura, capa de N₂ y se calienta a 130 °C. La mezcla presenta exotermia a aproximadamente 150 °C. Se permitió que la temperatura descendiera a 145 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Después se añadieron las cargas 6 y 7. Se añadieron las cargas 8, 9 y 10 y la mezcla se mantuvo a 122 °C durante dos horas. Se vertieron 877 g de la mezcla de reacción en una solución de los artículos 11 y 12 con buena agitación. La dispersión resultante se mezcló durante treinta minutos y después se añadió la carga 13 con agitación durante aproximadamente 30 minutos y se mezcló bien. La carga 14 se añadió y se mezcló bien. Se retiran por destilación al vacío aproximadamente 600 g de agua y disolvente a 60-65 °C. La dispersión acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de un 38,80 %.

10 Ejemplo 4

(a) Un Aditivo

Nº	Descripción	Peso (g)
1	1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno	50,00
2	Tolueno	150,00
3	2-etilhexil glicidil éter	79,2

Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos 1 y 2 se cargan, en atmósfera de N₂, en un matraz de fondo redondo equipado con un agitador mecánico, condensador, y una sonda para el control de la temperatura. La mezcla se calentó a 60 °C. El artículo 3 se añadió gota a gota durante 30 minutos. La mezcla se llevó después a reflujo y se mantuvo a reflujo durante una hora. Después se retiró el tolueno usando primero la destilación habitual, seguido de destilación al vacío a 60 °C. El producto final era, en teoría, no volátil al 100 %.

Ejemplo 5

(a) Un Isocianato Bloqueado

Nº	Material	Peso
1	Rubinato M ¹	402,00
2	Dilaurato de dibutilestano	0,08
3	Mibk	45,00
4	Éter monobutílico de dietilenglicol	97,34
5	Éter monobutílico de etilenglicol	207,41
6	1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno	81,01
7	Mibk	23,42
	TOTAL	856,26
1. Isocianato polimérico disponible en Huntsman Corp.		

Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos 1, 2 y 3 se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura y capa de N₂. La carga 4 se añadió lentamente permitiendo que la temperatura aumentara a 60 °C. La mezcla después se mantuvo a 60 °C durante 30 minutos. Después se añadió la carga 5 durante aproximadamente 1 hora permitiendo que la temperatura aumentara

a un máximo de 110 °C. La mezcla se mantuvo durante 30 minutos a 110 °C. Después se añadió la carga 6 y la mezcla se mantuvo a 110 °C hasta que el espectro de i.r. no indica isocianato residual. Se detuvo el calentamiento; se añadió la carga 7 y se mezcló bien. El producto final se valoró con HCl 0,2 N y se encontró que contenía 0,736 meq. de base por gramo de resina.

5 **Ejemplo 6**

(a) Conjunto de Resultados del Curado 1

10 En los siguientes ejemplos de curado, las resinas se fabricaron sin dispersar en el disolvente, mezcladas con el agente de reticulación (Ejemplos de curado A y B) y el catalizador, se agitó hasta uniformidad, y se permitió que se asentara durante una noche. Los revestimientos se aplicaron después usando un aplicador Bird Bar hasta un espesor de la película de aproximadamente 25 micrómetros. Después se permitió que los paneles se secaran instantáneamente a temperatura ambiente durante al menos 1 h, después se curaron en un horno eléctrico a la temperatura y el tiempo indicados. Los paneles se ensayaron para el curado mediante fricciones dobles de acetona usando el Procedimiento A de la norma ASTM D5402-6 con las siguientes excepciones: Se usó acetona en lugar de MIBK, no hay limpieza del panel con agua, se realizan 100 fricciones dobles usando una estameña, y la escala de calificación fue como se enumera a continuación.

15

1 - A través del sustrato en < 50
2 - A través de 50-100 fricciones
3 - Dañado muy seriamente. Raya el metal fácilmente
4 - Seriamente dañado solo sobre el área frotada. Puede rayar el metal
5 - Dañado sobre el área frotada, puede rayar el metal
6 - Uniformemente dañado en el centro del área frotada, difícil, pero posible rayar el metal
7 - Dañado no uniforme sobre el área frotada, no puede rayar el metal
8 - Rayado, muy poco dañado en el área frotada, no puede rayar el metal
9 - Ligero rayado del área frotada, no puede rayar el metal
10 - No hay daños visibles

ES 2 411 474 T3

	Vehículo Principal	Agente de Reticulación	Catalizador	Resistencia al Disolvente	
Ejemplo de Curado			% de R.S.	Acetona DR	Acetona DR
				160C/30'	177CF/30
A	Resina como en el Ejemplo 3, pero sin dispersar, y sin agente de reticulación (artículo 8 en la síntesis) y sin ningún ácido ni agua (artículos 11 a 14). La resina se diluyó a un 65 % de sólidos con éter metílico de propilenglicol, después se añadió agua al 1,6 %.	MDI polimérico, 10 equivalentes (funcionalidad 2,7) se hace reaccionar con 2 equivalentes de éter butílico de etilenglicol, y con 8 equivalentes de éter butílico de dietilenglicol. Mezclado con MV para formar un agente de reticulación al 35 % en los sólidos de resina. Los agentes de reticulación de uretano bloqueados se usaron en un 65 % de sólidos en MIBK.	Dilaurato de dibutil estaño, dilaurato al 0,76 %, Sn al 0,76 % en los sólidos de resina	100-ningún efecto Puntuación = 10	-
B	Resina como en el Ejemplo 3, pero sin dispersar, y sin agente de reticulación (artículo 8 en la síntesis) y sin ningún ácido ni agua (artículos 11 a 14). La resina se diluyó a un 65 % de sólidos con éter metílico de propilenglicol, después se añadió agua al 1,6 %.	MDI polimérico, 10 equivalentes (funcionalidad 2,7) se hace reaccionar con 2 equivalentes de éter butílico de etilenglicol, y con 8 equivalentes de éter butílico de dietilenglicol. Mezclado con MV para formar un agente de reticulación al 35 % en los sólidos de resina. Los agentes de reticulación de uretano bloqueados se usaron en un 65 % de sólidos en MIBK.	BCG - 2EH GE (Aditivo a partir del Ejemplo 2), BCG al 0,75 % en los sólidos totales en la resina	100-ningún efecto Puntuación = 10	-

<p>C</p>	<p>Resina como en el Ejemplo 3, pero sin dispersar, y sin agente de reticulación (artículo 8 en la síntesis) y sin ningún ácido ni agua (artículos 11 a 14). La resina se diluyó a un 65 % de sólidos con éter metílico de propilenglicol, después se añadió agua al 1,6 %.</p>	<p>MDI polimérico, 10 equivalentes (funcionalidad 2,7) se hace reaccionar con 2 equivalentes de éter butílico de etilenglicol, y con 8 equivalentes de éter butílico de dietilenglicol. Mezclado con MV para formar un agente de reticulación al 35 % en los sólidos de resina. Los agentes de reticulación de uretano bloqueados se usaron en un 65 % de sólidos en MIBK</p>	<p>BCG al 0,75 % en los sólidos de resina a partir del agente de reticulación</p>	<p>100-rayado Puntuación = 8</p>	<p>100-ningún efecto Puntuación = 10</p>
<p>D</p>	<p>Resina como en el Ejemplo 3, pero sin dispersar, y sin agente de reticulación (artículo 8 en la síntesis) y sin ningún ácido ni agua (artículos 11 a 14). La resina se diluyó a un 65 % de sólidos con éter metílico de propilenglicol, después se añadió agua al 1,6 %.</p>	<p>MDI polimérico, 10 equivalentes (funcionalidad 2,7) equivalentes de caprolactama. Mezclado con MV para formar agente de reticulación al 35 % en los sólidos de resina.</p>	<p>BCG - 2EH GE (Aditivo a partir del Ejemplo 2), BCG al 0,75 % en los sólidos totales en la resina</p>	<p>100-ningún efecto Puntuación = 10</p>	<p>100-ningún efecto Puntuación = 10</p>

E"	<p>Resina como en el Ejemplo 3, pero sin dispersar, y sin agente de reticulación (artículo 8 en la síntesis) y sin ningún ácido ni agua (artículos 11 a 14). Además, cantidad suficiente de la n metil etanolamina se reemplazó con BCG para proporcionar BCG al 0,75 % en los sólidos totales de la resina. La resina se diluyó a un 65 % de sólidos con éter metílico de propilenglicol, después se añadió agua al 1,6 %.</p>	<p>Uretano bloqueado polifuncional preparado a partir de 24,6 partes de cetoxima, 12,6 partes de TMP, 62,7 partes de IPDI. Mezclado con MV para formar agente de reticulación al 35 % en los sólidos de la resina.</p>	<p>BCG se hace reaccionar en resina, 0,75 % en los sólidos totales de la resina</p>	<p>100-ningún efecto Puntuación = 10</p>	<p>100-ningún efecto Puntuación = 10</p>
F	<p>Resina sin dispersar sintetizada como en el ejemplo 1 con agente de reticulación de carbamato integral, sólidos al 71 % en disolvente de MIBK con agua al 1,2 % añadida a la solución de resina</p>	<p>Carbamato alifático integral en la resina</p>	<p>Dilaurato de dibutil estaño, Sn al 0,76 % en los sólidos de la resina</p>		<p>100-ningún efecto Puntuación = 10</p>
G	<p>Resina sin dispersar sintetizada como en el ejemplo 1 con agente de reticulación de carbamato integral, sólidos al 71 % en disolvente de MIBK con agua al 1,2 % añadida a la solución de resina</p>	<p>Carbamato alifático integral en la resina</p>	<p>BCG - 2EH GE (Aditivo a partir del Ejemplo 4), BCG al 0,75 % en los sólidos totales de la resina.</p>		<p>100-ningún efecto Puntuación = 10</p>

H	Resina sin dispersar sintetizada como en el ejemplo 1 con agente de reticulación de carbamato integral, sólidos al 71 % en disolvente de MIBK con agua al 1,2 % añadida a la solución de resina	Carbamato alifático integral en la resina	BCG - 2EH GE (Aditivo a partir del Ejemplo 4), BCG al 1,5 % en los sólidos totales de la resina.	100-ningún efecto Puntuación = 10
BCG = 1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno **Además 100 ADR sin efecto curado a 135C 30'				

Ejemplo 7

(a) Una Resina Catiónica

Nº	Material	Partes
1	EPON 828 ¹	1023
2	Aducto de Bisfenol A-óxido de etileno	365
3	Bisfenol A	297
4	2-Butoxietanol	187,2
5	Bencildimetilamina	1,4
6	Bencildimetilamina	3,0
7	Dicetimina ¹	182,3
8	N-metiletanolamina	85,2
9	Ácido sulfámico	171,1
10	Agua desionizada	1065,9
11	Agua desionizada	735,9
12	Agua desionizada	1156,4
13	Agua desionizada	867,3
1. Véase el Ejemplo 1		

Los materiales Nº 1-4 (EPON 828, aducto de bisfenol A-óxido de etileno, bisfenol A y 2-butoxietanol) se cargaron en un recipiente de reacción y se calentaron en una atmósfera de nitrógeno a 125 °C. Se añadió la primera parte de la bencildimetilamina, Material Nº 5, y se permitió que la reacción presentara exotermia a aproximadamente 180 °C. Cuando la reacción alcanzó 160 °C, se inició un mantenimiento de una hora. Después del pico de exotermia, se dejó enfriar la resina de nuevo a 160 °C, continuando con el mantenimiento. Después del mantenimiento de la reacción, después se enfrió a 130 °C y se añadió la segunda parte del material Nº 6 de bencildimetilamina. La reacción se mantuvo a 130 °C hasta un peso equivalente de epoxi extrapolado de 1070. En el peso equivalente de epoxi esperado, se añadieron los materiales 7 y 8 (Dicetimina y N-metiletanolamina) en sucesión y se permitió que la reacción presentara exotermia a aproximadamente 150 °C. En el pico de exotermia se inició un mantenimiento de una hora mientras que se permitía que la reacción se enfriara a 125 °C. Después del mantenimiento de una hora, la resina se dispersó en un medio acuoso que consiste en ácido sulfámico y la primera parte del agua desionizada. La dispersión se redujo posteriormente con la segunda, tercera, y cuarta parte de agua desionizada. El jabón catiónico resultante se extrajo al vacío hasta que la metil isobutil cetona liberada por la hidrólisis de la dicetimina fue inferior a un 0,05 %.

A 2517 g de la solución acuosa de polímero anterior se añadieron 443 g de agua desionizada. La mezcla se calentó a 70 °C bajo manta de nitrógeno. Después se añadieron 66,4 g de una solución de EPON 828 al 85 % en mibk durante 15 minutos con buena agitación. Se añadieron 5,81 g de mibk en forma de un aclarado para la solución de

EPON 828 y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante 45 minutos. La mezcla se calentó a 90 °C durante 70 minutos y se mantuvo a esta temperatura durante 3 horas con buena mezcla. Después se añadieron 337 g de agua desionizada y la dispersión se enfrió por debajo de 35 °C y se vertió.

Ejemplo 8

5 (a) Una Resina Catiónica

Nº	Material	Partes
1	EPON 828	752
2	bisfenol a	228
3	Butil carbitol y formaldehido	108,89
4	etppi	0,752
5	Butil carbitol y formaldehido	298,63
6	JEFFAMINE d2000	2687,74
7	ácido sulfámico	131,93
8	H ₂ O	7812,62

10 Los materiales 1, 2, 3 se añaden a un matraz de fondo redondo equipado adecuadamente. Después, la mezcla se calentó a 125 °C. Después se añadió el material 4. Se permitió que la mezcla de reacción presentara exotermia a 160 °C, se añadió calor según fue necesario para llegar a 160 °C. La mezcla de reacción después se mantuvo a 160-170 °C durante 1 h. Se añadió el material 5 y se mezcló bien. Después se añadió el material 6 lo más rápidamente posible. La mezcla de reacción resultante se calentó a 130 °C, y se mantuvo durante 3 h. Los materiales 7, y 8 se mezclan previamente y la mezcla de reacción se añadió a la solución ácida de agua en agitación para formar una dispersión catiónica.

Ejemplo 9

(a) Una Resina Catiónica

Nº	Material	g
1	EPON 828 ¹	307,34
2	Bisfenol A	132,71
3	MACOL 98 A MOD 1 ²	62,50
4	Metilisobutil cetona (mibk)	15,54
5	Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,30
6	MACOL 98 A MOD 1 ²	62,50
7	Metilisobutil cetona (mibk)	34,30
8	Cetimina ³	28,50
9	N-metil etanolamina	7,80
10	1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno	30,66
11	Ejemplo 2, agente de reticulación	458,05
12	Ácido sulfámico	23,17
13	H ₂ O	568,1
14	H ₂ O	780,2
15	H ₂ O	550,0

1. Resina de epoxi disponible en Hexion Specialty Chemicals
 2. Aducto de Bisfenol y óxido de etileno disponible en BASF Corporation
 3. Dicitimina de MIBK de dietilentriamina al 72,7 % en MIBK.

Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos 1, 2, 3, 4 y 5 se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura, capa de N₂ y se calienta a 130 °C. La mezcla presenta exotermia a aproximadamente 150 °C. Se permitió que la temperatura descendiera a 145 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Después se añadieron las cargas 6 y 7. Se añadieron las cargas 8, 9 y 10 y la mezcla se mantuvo a 122 °C durante dos horas. Se añadió la carga 11 (calentada previamente a ~ 60 °C) y se mezcló durante 10 minutos sin calor. Se vertieron 969 g de la mezcla de reacción en una solución de los artículos 12 y 13 con buena agitación. La dispersión resultante se mezcló durante treinta minutos y después se añadió la carga 14 con agitación durante 30 minutos y se mezcló bien. Se añadió la carga 15 y se mezcló bien. Aproximadamente 600 g de agua y disolventes se retiran por destilación al vacío a 60-65 °C. La dispersión acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de un 34,16 %.

Ejemplo 10

(a) Una Resina Catiónica

Nº	Material	g
1	EPON 828 ¹	614,68
2	Bisfenol A	265,42
3	MACOL 98 A MOD 1 ²	125,0
4	Metilisobutil cetona (mibk)	31,09
5	Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,60
6	MACOL 98 A MOD 1 ²	125,00
7	Metilisobutil cetona (mibk)	50,10
8	Ejemplo 2, agente de reticulación	894,95
9	Cetimina ³	57,01
10	N-metil etanolamina	48,68
11	ácido sulfámico	40,52
12	H ₂ O	1196,9
13	Solución de goma de colofonia ⁴	17,92
14	H ₂ O	1623,3
15	H ₂ O	1100,0

1. Resina de epoxi disponible en Hexion Specialty Chemicals.
 2. Aducto de Bisfenol y óxido de etileno disponible en BASF Corporation.
 3. Dicetimina de MIBK de dietilentriamina al 72,7 % en MIBK.
 4. Solución al 30 % en peso de goma de colofonia en éter monobutílico de dietilenglicol y formaldehído.

Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos 1, 2, 3, 4 y 5 se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura, capa de N₂ y se calienta a 130 °C. La mezcla presenta exotermia a aproximadamente 150 °C. Se permitió que la temperatura descendiera a 145 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Después se añadieron las cargas 6 y 7. Se añadieron las cargas 8, 9 y 10 y la mezcla se mantuvo a 122 °C durante dos horas. Se vertieron 1991 g de la mezcla de reacción en una solución de los artículos 11 y 12 con buena agitación. Después se añadió la carga 13 y la dispersión resultante se mezcló durante treinta minutos y después se añadió la carga 14 con agitación durante 30 minutos y se mezcló bien. Se añadió la carga 15 y se mezcló bien. Aproximadamente 1100 g de agua y disolventes se retiran por destilación al vacío a 60-65 °C. La dispersión acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de un 39,37 %.

Ejemplo 11

(a) Una Resina Catiónica

Nº	Material	g
1	DER 732 ¹	711
2	Bisfenol A	164,5
3	bencildimetil amina	1,65
4	Butil Carbitol y formaldehído ²	78,8
5	JEFFAMINE D400 ³	184,7
6	Éter diglicílico de bisfenol A ⁴	19,1
7	Butil Carbitol y formaldehído	3,4
	Resina a partir el producto de reacción de los materiales 1-7	988,6
8	Agua desionizada	1242,13
9	Ácido sulfámico	30,2
10	Agua desionizada	614,8

1. Resina alifática de epoxi disponible en Dow Chemical Co.
2. Disponible en forma de MAZON 1651 de BASF Corporation
3. Polioxipropilendiamina disponible en Huntsman Corp.
4. Disponible en Hexion Corporation como EPON 828

Los materiales 1 y 2 se cargan en un matraz de fondo redondo de 3 litros equipado adecuadamente. La mezcla se calentó a 130 °C y se añadió el material 3. La mezcla de reacción se mantuvo a 135 °C hasta que el peso equivalente de epóxido de la mezcla fue 1232. Después se añadió el material 4 y la mezcla se enfrió después a 95 °C. Se añadió el material 5 y la reacción se mantuvo a 95 °C hasta que la viscosidad de Gardner-Holdt de una muestra de la resina diluida a 50/50 en metoxi propanol es "H-J". Se añadió una mezcla de los Materiales 6 y 7 y la mezcla se mantuvo hasta que la viscosidad de Gardner-Holdt de una muestra de la resina diluida a 50/50 en metoxi propanol fue "Q-". Se vertieron 988,6 g de esta resina en una mezcla de 1242,13 g de agua desionizada y 30,2 g de ácido sulfámico y se mezcló durante 30 minutos. Después se añadieron 614,8 g de agua desionizada y se mezcló bien. La dispersión acuosa final tenía un contenido de sólidos medido de un 35,8 %.

Ejemplo 12

(a) Una Pasta de Pigmento

Nº	Material	Partes
1	Resina catiónica del Ejemplo 11	1793
2	SURFYNOL GA ¹	5,28
3	TiO ₂ ²	157,54
4	Arcilla de Caolín ³	1235,82
5	Negro de Humo ⁴	16,94
6	Agua desionizada	41,36

1. Un Tensioactivo disponible en Air Products Inc.
2. CR800E disponible en Kerr McGee
3. ASP-200 disponible en BASF Corporation.
4. Negro de humo CSX-333 disponible en Cabots Inc.

Los materiales 1 y 2 mezclaron previamente en un recipiente metálico de fondo plano. Los materiales 3 a 5 se añadieron secuencialmente a la mezcla con agitación a alta cizalla. La pasta se agitó durante 30 min. El material 6 se añadió en mezcla con baja cizalla y la pasta se agitó hasta uniformidad. Después la pasta se transfirió a un molino medial RED HEAD equipado con una camisa de refrigeración con agua y que usaba medios de zirconio de 2 mm. La pasta después se molió hasta que se observó un valor de Hegman > 7.

Ejemplo 13

(a) Una Pintura

Nº	Material	Partes
1	Ejemplo 8, Resina catiónica	113,73
2	Butil carbitol y Formaldehído ¹	4,61
3	Ejemplo 7, Resina catiónica	40,98
4	Ejemplo 9, Resina catiónica	504,52
5	Ejemplo 10, Resina catiónica	369,37
6	Éter hexílico de etilenglicol	10,36
7	Agua desionizada	24
8	Ejemplo 12, Pasta de Pigmento	129,26
9	Agua desionizada	1789,32
1. Disponible en forma de MAZON 1651 de BASF Corporation		

5 Los materiales 1-9 se añaden secuencialmente en agitación y se agitan hasta uniformidad para crear la mezcla de resina. Esto da como resultado una pintura con un 1,28 % en RS de 1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno procedente de la resina. Un veinte por ciento en peso de la pintura se retiró por ultrafiltración y se sustituyó por agua desionizada.

Ejemplo 14

(a) Una Pintura

Nº	Material	Partes
1	Resina catiónica del Ejemplo 8	754,12
2	Butil carbitol y Formaldehído ¹	40,39
3	Resina catiónica del Ejemplo 7	359,10
4	Resina catiónica ²	6556,21
5	Éter hexílico de etilenglicol	90,86
6	Agua desionizada	214
7	Ejemplo 12, Pasta de Pigmento	1357,80
8	Pasta de óxido de dibutil estaño ³	147,63
9	Agua desionizada	9472,05
1. Disponible en forma de MAZON 1651 de BASF Corporation.		
2. Similar al Ejemplo 3, pero con la adición de goma de colofonia al 0,5 % en los sólidos de resina, sólidos totales de un 42,8 %		
3. Una pasta catiónica de óxido de dibutil estaño que consiste en un vehículo de molienda de epoxi y sulfonio y óxido de dibutil estaño, sólidos totales de 55,7 en agua, el porcentaje en peso de óxido de dibutil estaño fue 36,63.		

10

Los materiales 1-9 se añaden secuencialmente con agitación y se agitan hasta uniformidad para crear la mezcla de resina. Esto da como resultado una pintura con un 1,3 % en RS de catalizador de óxido de dibutil estaño y se usó como una referencia de control. Un veinte por ciento en peso de la pintura se retiró por ultrafiltración y se sustituyó por agua desionizada.

Ejemplo 15

(a) Un Vehículo de Molienda

Nº	Material	g
1	EPON 828 ¹	533,2
2	nonil fenol	19,1
3	bisfenol A	198,3
4	yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,7
5	butoxi propanol	201,6
6	metoxi propanol	50,4
7	1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno	
1. Resina de epoxi disponible en Hexion Specialty Chemicals		

5 Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos 1, 2, 3, 4 y 5 se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura, capa de N₂ y se calienta a 130 °C. La mezcla presenta exotermia a 160-180 °C. Mantener a 160-170 °C durante 1 hora. Apagar el fuego y añadir 6 lentamente. A 60 °C añadir 7. Permitir que la mezcla presente exotermia a 110 °C y después mantener a 110-120 °C durante 1 hora. A 920 g de la mezcla de reacción, añadir 39 g ácido sulfámico y 1153 g de agua desionizada y mezclar bien. Añadir 15,6 g de ácido sulfámico adicional y mezclar bien. La mezcla era una solución viscosa ligeramente turbia con un contenido de sólidos de un 38,2 %.

10 Ejemplo 16

(a) Ajuste del pH del Vehículo de Molienda

1	Ejemplo 15, Vehículo de Molienda	809,9
2	Solución de ácido sulfámico al 10 %	49,26

Los materiales se añadieron secuencialmente dando como resultado una dispersión de resina con un pH de 7,05.

(b) Una Pasta de Pigmento

Nº	Material	Partes
1	GV con pH ajustado a partir de lo anterior	595,44
2	SURFYNOLGA ¹	1,45
3	TiO ₂ ²	43,14
4	Arcilla de Caolín ³	338,63
5	Negro de Humo ⁴	4,64
6	Agua desionizada	46,7
1. Un Tensioactivo disponible en Air Products Inc. 2. CR800E disponible en Kerr McGee 3. ASP-200 disponible en BASF Corporation. 4. Negro de humo CSX-333 disponible en Cabots Inc.		

15 Los materiales 1 y 2 se mezclaron previamente en un recipiente de metal de fondo plano. Los materiales 3 a 5 se añadieron secuencialmente a la mezcla con agitación a alta cizalla. La pasta se agitó durante 30 min. El material 6 se añadió a la mezcla con baja cizalla y la pasta se agitó hasta uniformidad. Después la pasta se transfirió a un molino medial RED HEAD equipado con una camisa de refrigeración con agua y que usaba medios de zirconio de 2 mm. La pasta después se molió hasta que se observó un valor de Hegman > 7.

20

Ejemplo 17

(a) Una Pintura

Nº	Material	Partes
1	Resina catiónica, Ejemplo 8	191,1
2	Butil carbitol y Formaldehído	7,73
3	Resina catiónica, Ejemplo 7	68,76
4	Resina catiónica del Ejemplo 3 (a un 38,1 % de NV)	1400,34
5	Éter hexílico de etilenglicol	17,4
6	Pasta de Pigmento, Ejemplo 16	256,43
7	Agua desionizada	1871,7
1. Disponible en forma de MAZON 1651 de BASF Corporation		

- 5 Los materiales 1-7 se añaden secuencialmente con agitación y se agitan hasta uniformidad para crear la mezcla de resina. Esto da como resultado una pintura con un 1,25 % en RS de 1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno procedente del vehículo de molienda. Un quince por ciento en peso de la pintura se retiró por ultrafiltración y se sustituyó por agua desionizada.

Ejemplo 18

(a) Una Pintura

Nº	Material	Partes
1	Resina catiónica del Ejemplo 8	148,28
2	Butil carbitol y Formaldehído ¹	6
3	Resina catiónica, Ejemplo 7	53,35
4	Resina catiónica del Ejemplo 3 (a un 38,1 % de NV)	1086,56
5	Éter hexílico de etilenglicol	13,5
6	Ejemplo 12, Pasta de Pigmento	168,03
7	Agua desionizada	1092,31
1. Disponible en forma de MAZON 1651 de BASF Corporation		

- 10 Los materiales 1-5 se añaden secuencialmente en agitación y se agita hasta uniformidad para crear la mezcla de resina. Se añadió el material 6 y la pintura se dejó en agitación hasta uniformidad. Se añadió el material 7, y la pintura se dejó en agitación durante una noche. Esto da como resultado una pintura sin catalizador.

Ejemplo 19

(a) Una Resina catiónica

A	EPON 880 ¹	464,01
	Bisfenol A	153,61
	Éter mono-2-etil hexílico de etilenglicol	12,00
B	Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,72
C	Éter mono-2-etil hexílico de etilenglicol	56,76
D	Agente de reticulación ²	495,07
E	1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno	21,21

F	ácido sulfámico	27,55
	H ₂ O	438
G	H ₂ O	891,97
H	H ₂ O	131
1. Resina de epoxi disponible en Hexion Specialty Chemicals 2. Agente de reticulación preparado a partir de la reacción de Hexametilentriamina y carbonato de propileno (se detalla a continuación).		

Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos A y B se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura, capa de N₂ y se calienta a 125 °C. La mezcla presenta exotermia. Comenzar 1 hora de mantenimiento a 160 °C. El pico de exotermia fue a 171 °C y se permitió que la temperatura disminuyera a 160 °C. Después de 1 hora, se añadió la carga C. Después se añadió la carga D y la mezcla se mantuvo a 115 °C durante 30 minutos. Después añadió la carga E y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos más. Se vertieron 1260 g de la mezcla de reacción en una solución del artículo F con buena agitación. La dispersión resultante se mezcló durante 30 minutos y después se añadió la carga G con agitación durante 30 minutos y se mezcló bien. Se añadió la carga H y se mezcló bien. El agua y el disolvente se retiraron después por destilación al vacío a 60-65 °C. La dispersión acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de un 39,19 %.

10 (b) Preparación del agente de reticulación

1	Bis hexametileno triamina	135,4
2	Carbonato de propileno	112,3
3	Éter mono-2-etil hexílico de etilenglicol	61,93

Cargar 1 a un reactor. Añadir 2 gota a gota durante dos horas. La reacción presenta exotermia. Ajustar la velocidad de adición de modo que la temperatura no supere 70 °C. Después la reacción se diluyó con Éter mono-2-etil hexílico de etilenglicol.

Ejemplo 20

15 (a) Una Pintura

Nº	Material	Partes
1	Resina catiónica del Ejemplo 19	1454
2	Agua desionizada	2346

Los materiales 1 y 2 se añaden secuencialmente con agitación y se agitan hasta uniformidad para crear la mezcla de resinas. Esto da como resultado una pintura con un 1,99 % en RS de 1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno.

Ejemplo 21

20 (a) Conjunto de Resultados del Curado 2

La composición de revestimiento electrodepositable de los ejemplos 13, 14, 17, 18, 20 se electrodepositó sobre acero fosfatado en condiciones suficientes para proporcionar un espesor de la película electrodepositada de aproximadamente 24 micrómetros usando procedimientos conocidos por los expertos en la materia. Los paneles se curaron después en un horno eléctrico a las temperaturas y los tiempos indicados. Se ensayó el curado en los paneles para una cura con fricciones dobles de acetona usando el Procedimiento A de la norma ASTM D5402-6 con las siguientes excepciones: Se usó acetona en lugar de MIBK, el panel se limpió sin agua, se hacen 100 fricciones dobles usando una estameña, y la escala de calificación es como se enumera a continuación.

25

ES 2 411 474 T3

1 - A través de sustrato en < 50
2 - A través de 50-100 fricciones
3 - Dañado muy seriamente. Raya el metal fácilmente
4 - Seriamente dañado solo sobre el área frotada. Puede rayar el metal
5 - Dañado sobre el área frotada, puede rayar a través del metal
6 - Uniformemente dañado en el centro del área frotada, difícil, pero posible rayar el metal
7 - Dañado no uniforme sobre el área frotada, no puede rayar el metal
8 - Rayado, muy poco dañado en el área frotada, no puede rayar el metal
9 - Ligero rayado del área frotada, no puede rayar el metal
10 - No hay daños visibles

Ejemplo de Pintura	% de DBTO sobre los Sólidos de Resina	% de Aditivo de BCG* sobre los Sólidos de Resina	Temp	Tiempo	Doble acetona	
					Calificación de la fricción	Fricciones
Ejemplo 13	0	1,28	138 °C	30'	1	5
			149 °C	30'	8	100
			160 °C	30'	8	100
			171 °C	30'	8	100
Ejemplo 17	0	1,25	138 °C	30'	No ejecutado	No ejecutado
			149 °C	30'	No ejecutado	No ejecutado
			160 °C	30'	2	81
			171 °C	30'	6	100
Ejemplo 20	0	1,99	138 °C	25'	No ejecutado	No ejecutado
			149 °C	25'	7/8	100
			160 °C	25'	8	100
			171 °C	25'	8/9	100
Ejemplo 18	0	0	138 °C	30'	No ejecutado	No ejecutado
			149 °C	30'	1	2
			160 °C	30'	1	3
			171 °C	30'	1	5
Ejemplo 14	1,3	0	138 °C	30'	No ejecutado	No ejecutado
			149 °C	30'	1	12
			160 °C	30'	7	100
			171 °C	30'	8	100

*1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno

Ejemplo 22

(a) Una Pasta de Catalizador

Nº	Material	g
1	Ejemplo 11, Resina catiónica	515,70
2	Óxido de Bismuto III	241
3	Ácido sulfámico	100
4	Agua Desionizada	315
5	Agua Desionizada	50

5 Los materiales 1 y 2 se añadieron a un vaso de precipitados de acero de 2 litros y se mezclaron con agitación con cuchillas a alta cizalla. Los materiales 3 y 4 se mezclaron previamente y se añadieron lentamente a la pasta de resina de bismuto y la mezcla resultante se agitó con agitación con cuchillas a alta cizalla durante 30 minutos más. Se añadió al material 5, y la pasta se molió con medios 3 horas en un Molino Red Head con Caldera Chicago equipado con una camisa de refrigeración de agua usando medios de zirconio redondos de 2 mm.

Ejemplo 23

(a) Un Vehículo de Molienda

10 Este ejemplo describe la preparación de una sal de amonio cuaternario que contiene pigmento-resina de molienda. El ejemplo 23-1 describe la preparación de un agente cuaternizante de sal de aminoácido y el ejemplo 23-2 describe la preparación de un polímero que contiene grupos epoxi que se cuaternizó posteriormente con la sal de aminoácido del Ejemplo 23-1.

23-1

El agente cuaternizante de sal de aminoácido se preparó usando el siguiente procedimiento:

Nº	Material	Partes
1	Dimetil etanolamina	445
2	PAPI 290 ¹	660
4	Ácido láctico acuoso al 88 %	512
5	Agua desionizada	2136,11

1. Diisocianato polimérico disponible en el mercado de Dow Chemical Co.
2. Disponible en forma de MAZON 1651 de BASF Corporation

15 A un matraz de 5 litros equipado adecuadamente se cargó el material 1. El material 2 se cargó después con agitación suave durante un periodo de 1,5 horas, seguido de un aclarado del material 3. Durante esta adición, se permitió la exotermia de la mezcla de reacción a una temperatura de aproximadamente 89 °C. y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 1 hora hasta que se determinó la reacción completa del isocianato por espectroscopia infrarroja. En ese momento, se añadió el material 4 durante un periodo de 25 minutos, seguido del material 5. La temperatura de reacción se mantuvo a aproximadamente 80 °C. durante aproximadamente 6 horas hasta que se obtuvo un valor de acidez en reposo de 70,6.

23-2

El polímero que contiene grupos salinos de amonio cuaternario se preparó usando el siguiente procedimiento.

Nº	Material	Partes
1	Éter diglicidílico de Bisfenol A ¹	528,8
2	Bisfenol A	224,9
3	Butil Carbitol y Formaldehído ²	83,7
4	Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,5

ES 2 411 474 T3

5	Butil Carbitol y Formaldehído ²	164,9
6	Agente cuaternizante de aminoácido 23-1	418,4
7	Agua desionizada	1428,1
8	Butil Carbitol y Formaldehído ²	334,7
1. Éter diglicídico de Bisfenol A disponible en el mercado de Resolution Chemical Co como EPON 828. 2. Disponible en forma de MAZON 1651 de BASF Corporation		

5 El material 1 se cargó a un matraz de 5 litros equipado adecuadamente y se añadió, con agitación suave. Después se añadió el material 2 seguido del material 3 y el material 4. La mezcla de reacción se calentó a aproximadamente 140 °C., se permitió que presentara exotermia a aproximadamente 180 °C., después se enfrió a aproximadamente 160 °C. y se mantuvo a esa temperatura durante aproximadamente 1 hora. En ese momento, el producto polimérico presentaba un peso equivalente de epoxi de 982,9. La mezcla de reacción después se enfrió a una temperatura de aproximadamente 130 °C., momento en el que se añadió el material 5 y la temperatura descendió a aproximadamente 95°-100 °C., seguido de la adición del material 6, el agente cuaternizante de aminoácido de 23-1 durante un periodo de 15 minutos, y posteriormente seguido de la adición de aproximadamente 1428,1 partes en peso de agua desionizada. La temperatura de reacción se mantuvo a aproximadamente 80 °C. durante aproximadamente 6 horas hasta que el índice de acidez del producto de la reacción estaba por debajo de 1,0. La resina resultante de la molienda del pigmento que contiene grupos de amonio cuaternario se redujo adicionalmente con aproximadamente 334,7 partes en peso del disolvente de Butil Carbitol y Formaldehído.

Ejemplo 24

15 (a) Un Vehículo de Molienda

Nº	Material	g
1	EPON 828 ¹	533,2
2	nonil fenol	19,1
3	bisfenol A	198,3
4	yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,7
5	butoxi propanol	99,3
6	butoxi propanol	93,9
7	metoxi propanol	50,3
8	Tiodietanol	121,3
9	butoxi propanol	6,9
10	agua desionizada	32,1
11	ácido dimetilol propiónico	133,1
12	Agua desionizada	1100
13	Agua desionizada	790
1) Éter diglicídico de Bisfenol A disponible en el mercado de Resolution Chemical Co como EPON 828.		

20 Cargar los materiales 1 a 5 a un matraz equipado adecuadamente y calentar a 125 °C. Se permitió que la mezcla presentara exotermia a 175 °C y después se mantuvo 160-165 °C durante 1 h. Después del mantenimiento de 1 h, añadir los materiales 6-7. Enfriar a 80 °C y añadir los materiales 8-11. Mantener a 78 °C hasta que el valor ácido medido sea inferior a 2. Cuando el valor ácido es correcto, verter 1288,2 g de la resina en 1100 g de agua desionizada (material 12) con agitación. Mezclar durante 30 minutos, después añadir el material 13 y mezclar bien. Un 30 % de la composición de revestimiento se retiró por ultrafiltración y se reemplazó con agua desionizada.

Ejemplo 25

(a) Una Pasta de Pigmento

Nº	Material	g
1	Resina catiónica del ejemplo 23	418,6
2	Resina catiónica del ejemplo 24	2267,2
3	SURFYNOL GA ¹	84,5
4	Éter hexílico de etilenglicol	39
5	TiO ₂ ²	2780
6	POLSPERSE 10 ³	208
7	PRINTEX 200 ⁴	52
8	Óxido de ltrio	84,5
9	Agua desionizada	300
10	FA810 ⁵	4698,9

1) Un tensioactivo disponible en Air Products Inc.
 2) CR800E disponible en Kerr McGee
 3) Una arcilla de Caolín disponible en IMERYS Inc.
 4) Un negro de humo disponible en Degussa Inc.
 5) Una pasta catiónica de sílice, partes de sílice al 10,52 %, fabricada por PPG Industries.

5 Los materiales 1-8 se mezclaron previamente en un recipiente de plástico de fondo plano. El material 9 se añadió a la mezcla para reducir la viscosidad. Después la pasta se molió en un molino PREMIER hasta que se observó una lectura del valor de Hegman > 7. Después se añadió a la pasta el material 10 y la pasta se molió durante una hora adicional.

Ejemplo 26

(a) Una Pintura

Nº	Material	Partes
1	W7718. Mezcla de resinas Catiónicas ¹	100
2	Pasta de pigmento del Ejemplo 25	14,89
3	Pasta de catalizadores del Ejemplo 22	2,45
4	Agua desionizada	84,24

1) Una mezcla catiónica de resinas, electrodepositable automotriz disponible en el mercado de PPG Industries

10 Los materiales 1 a 4 se añaden secuencialmente con agitación y se permite la agitación durante 24 horas. Esta pintura tenía un 21,5 % de sólidos, un 1,2 % de bismuto en los sólidos totales de la resina a partir de todos los componentes de la pintura. Esta pintura se preparó a una escala de 12000 gramos. Un 30 % de la composición de revestimiento se retiró por ultrafiltración y se reemplazó con agua desionizada.

Ejemplo 27

(a) Una Dispersión de Aditivos

Nº	Material	g
1	Ácido sulfámico	8,05
2	Agua desionizada	60
3	Ejemplo 4	31,95

15 Los materiales 1 y 2 se mezclaron hasta uniformidad. El material 3 se añadió después con agitación formando una dispersión.

Ejemplo 28

(a) Una Pintura

Nº	Material	g
1	Revestimiento electrodepositable del Ejemplo 26	2865,67
2	Dispersión aditiva del Ejemplo 27	34,7
3	Agua desionizada	99,63

5 Los materiales 2 y 3 se mezclaron previamente y se añadieron a una parte de la pintura 1 (material 1) con agitación. Esta pintura tenía un 21,0 % de sólidos, un 1,17 % de bismuto, y un 2 % del Aditivo del ejemplo 4 sobre un total de los sólidos de resina a partir de todos los componentes de la pintura. Un 30 % de la composición de revestimiento se retiró por ultrafiltración y se reemplazó con agua desionizada.

Ejemplo 29

(a) Una Resina catiónica

Nº	Material	g
1	EPON 828 ¹	430,27
2	Bisfenol A	185,8
3	MACOL 98 A MOD 1 ²	87,5
4	Metilisobutil cetona (mibk)	21,76
5	Yoduro de etiltriphenil fosfonio	0,42
6	MACOL 98 A MOD 1 ²	65,54
7	Metilisobutil cetona (mibk)	12,13
8	Cetimina ³	53,37
9	N-metil etanolamina	28,06
10	1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno	10,73
11	Agente de reticulación ⁴	434,44
12	ácido sulfámico	43,46
13	H ₂ O	1080,18
14	H ₂ O	1521,15

1. Resina de epoxi disponible en Hexion Specialty Chemicals.

2. Aducto de Bisfenol y óxido de etileno disponible en BASF Corporation.

3. Dicetimina de MIBK de dietilentriamina al 72,7 % en MIBK.

4. Agente de reticulación de uretano bloqueado con MDI, el producto de reacción de 10 equivalentes de Lupranate M70L (un MDI polimérico), 2 equivalentes de etanol y 8 equivalentes de metanol. Usado a un 80 % de sólidos en MIBK.

10 Procedimiento: Todos los pesos están en gramos. Los artículos 1, 2, 3, 4 y 5 se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura, capa de N₂ y se calienta a 130 °C. La mezcla presenta exotermia, pero no se permitió que superara 145 °C. La temperatura se mantuvo a 145 °C y durante 2 horas. Después se añadieron las cargas 6 y 7. Se permitió que la reacción avanzara hasta que se observó un peso equivalente de epoxi de 1167. Se añadieron las cargas 8, 9 y 10 y la mezcla se mantuvo a 122 °C durante dos horas. Se retiró el calor, y se añadió el material 11 y la mezcla se agitó durante 10 minutos. La mezcla de reacción se vertió en una solución de los artículos 12 y 13 con buena agitación. Después de 30 minutos, se añadió el material 14 lentamente durante 30 minutos. Aproximadamente 700 g de agua y disolvente se retiran por destilación al vacío a 60-65 °C, y se repone con agua desionizada. La dispersión acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de un 37,9 %.

Ejemplo 30

(a) Una Resina catiónica

1	MAZEEN 355 70 ¹	1423,49
2	Ácido acético	15,12
3	Dilaurato de dibutilestano	1,52
4	Diisocianato de tolueno 80/20	200,50
5	ácido sulfámico	79,73
6	H ₂ O desionizada	1623,68
7	H ₂ O desionizada	766,89
1. Diol con funcionalidad amina con peso equivalente de amina de 1131 disponible en BASF Corporation.		

5 Los artículos 1 y 2 se cargan en un matraz de fondo redondo de 4 bocas, equipado con un agitador, sonda de medición de temperatura y capa de N₂ y se mezclan durante 10 minutos. Se añadió el artículo 3 y después se cargó el artículo 4 durante aproximadamente 1 hora permitiendo que la mezcla de reacción presentara exotermia a una temperatura máxima de 100 °C. La mezcla después se mantuvo a 100 °C hasta que el espectro de infrarrojos indica la ausencia de isocianato (aproximadamente 1 hora). 1395 g de la mezcla de reacción se vertieron en una mezcla de los artículos 5 y 6 y se mezcló durante 1 hora. Después se añadió el artículo 7 durante aproximadamente 1 hora y se mezcló durante aproximadamente 1 hora. La solución acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de aproximadamente un 36 %.

Ejemplo 31

(a) Una Pintura

Nº	Material	Partes
1	Resina catiónica del Ejemplo 29	1371,5
2	Agente plastificante ¹	189,8
3	Butil carbitol y Formaldehído ²	39,5
4	Éter fenílico de propilenglicol	3,5
5	Resina catiónica del Ejemplo 30	36,6
6	Resina catiónica del Ejemplo 7	73,3
7	Noromox C5 ³	3,3
8	Mezcla de Tensioactivos ⁴	5,2
9	Pasta ⁵	212,1
10	Agua desionizada	1865,3
1. Un agente plastificante disponible en PPG industries. 2. Disponible en forma de MAZON 1651 de BASF Corporation. 3. Un tensioactivo disponible en CECA S.A. 4. Una mezcla de disolventes y tensioactivos que consiste en 31,26 partes de éter butílico de etilenglicol, 31,26 partes de SURFYNOL 104™ disponible en Air Product Inc, 32,46 partes de Noramox C5 disponible en CECA S.A., 5 partes de ácido acético. 5. Pasta similar a la del Ejemplo 12 con el material 1 reemplazado con el vehículo de molienda del ejemplo 24 basado en los sólidos de resina. Usado a un 57 % de sólidos totales.		

15 Los materiales 1-8 se añaden secuencialmente con agitación y se agitan hasta uniformidad para crear la mezcla de resinas. Se añadió el material 9 y la pintura se dejó en agitación hasta uniformidad, un mínimo de 30 minutos. Se añadió el material 10, y la pintura se dejó en agitación hasta uniformidad, un mínimo de 30 minutos.

Ejemplo 32

(a) Una Pintura

Nº	Material	Partes
1	Pintura del Ejemplo 31	3200
2	Éter Butílico de etilenglicol	9,5
3	Éter Hexílico de etilenglicol	9,5
4	Óxido de Cinc (ZnO)	1,73

5 Los materiales 1 a 4 se añadieron secuencialmente a un recipiente de 4 litros con agitación con 10 minutos de agitación entre las adiciones. Esto da como resultado una pintura electrodepositable con un 0,7 % de 1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno y un 0,2 % de cinc metálico en los sólidos de resina.

Ejemplo 33

(a) Conjunto de Resultados del Curado 3

10 Para los ejemplos 24, 26, 31, y 32, cada composición de revestimiento electrodepositable se electrodepositó después sobre acero laminado en frío fosfatado en condiciones suficientes para proporcionar un espesor de película electrodepositada de aproximadamente 24 micrómetros. Los paneles después se curaron durante 20 minutos a 175 °C y se ensayó el curado mediante fricciones dobles de acetona usando el Procedimiento A de la norma ASTM D5402-6 con las siguientes excepciones: Se usó acetona en lugar de MIBK, limpieza del panel sin agua, se hacen 100 fricciones dobles usando una estameña, y la escala de clasificación fue como se indica a
15 continuación.

1 - A través de sustrato en < 50
2 - A través de 50-100 fricciones
3 - Dañado muy seriamente. Raya el metal fácilmente
4 - Seriamente dañado solo sobre el área frotada. Puede rayar el metal
5 - Dañado sobre el área frotada, puede rayar a través del metal
6 - Uniformemente dañado en el centro del área frotada, difícil, pero posible arañar el metal
7 - Dañado no uniforme sobre el área frotada, no puede rayar el metal
8 - Rayado, muy poco dañado en el área frotada, no puede rayar el metal
9 - Ligero rayado del área frotada, no puede rayar el metal
10 - No hay daños visibles

<i>Ejemplo de Pintura</i>	<i>Descripción</i>	<i>% de Zn</i>	<i>% de Bi en los Sólidos de Resina</i>	<i>% de Aditivo de BCG en los Sólidos de Resina</i>	<i>Calificación de ARD</i>	<i>Fricciones de ADR</i>
		<i>Sólidos de Resina</i>			<i>20' 175C</i>	<i>20' 175C</i>
Ejemplo 26	Control Bi al 1,2 %	0	1,2	0	2	(92)
Ejemplo 28	Bi al 1,2 % + BCG 2EHGE al 2 %	0	1,17	2	7	100
Ejemplo 31	Nivel bajo de BCG	0	0	,7	1	(< 45)*
Ejemplo 32	Nivel bajo de BCG + Zn	0,2	0	,7	2	(87)*

Aditivo de BCG = 1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno + 2-etilhexil glicidil éter a partir del Ejemplo 4
 BCG = 1,5,7-triazabicyclo(4.4.0)dec-5-eno
 ADR = Fricciones Dobles de Acetona
 Frotado a través de metal en las fricciones indicadas

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento electrodepositable que comprende una guanidina cíclica sin sustituir o sustituida.

2. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:

5 a) un producto de reacción de un polímero y dicha guanidina cíclica, en donde dicho polímero comprende un grupo funcional que reacciona con dicha guanidina cíclica, preferentemente dicho grupo funcional comprende un epoxi, o

10 b) un polímero que comprende un grupo funcional y una mezcla, en donde dicha mezcla comprende dicha guanidina cíclica y un componente adicional, en donde dicha guanidina cíclica y dicho componente adicional son reactivos con dicho grupo funcional, en donde dicho componente adicional está seleccionado preferentemente entre:

i) un componente adicional que comprende una poliamina, una amina primaria, una amina secundaria, una amina terciaria, un sulfuro que comprende preferentemente un sulfuro con funcionalidad hidroxilo que comprende tiodietanol, o combinaciones de los mismos:

15 ii) un componente adicional que comprende un producto de reacción de una poliamina y un carbonato, dicha poliamina comprende preferentemente al menos una amina primaria y al menos una amina secundaria, seleccionadas preferentemente entre dietileno triamina, dipropileno triamina, bis-hexametilen triamina, N-hidroxietil etileno diamina, hexametilen triamina, trisaminoetilamina, o combinaciones de las mismas, preferentemente al menos una parte de la amina primaria de dicha poliamina se hace reaccionar con dicho carbonato para formar un carbamato, en donde el carbonato es preferentemente un carbonato cíclico, seleccionado preferentemente entre carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, o mezclas de los mismos, preferentemente dicho carbonato cíclico comprende carbonato de propileno y dicha poliamina comprende bis-hexametilen triamina.

25 3. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 2bii), en la que dicho componente adicional comprende una amina que comprende un grupo funcional adicional que comprende un alcohol, una amina terciaria, un uretano, una urea, una cetamina, un carbamato o combinaciones de los mismos.

30 4. La composición electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 2a, en la que dicho producto de reacción es un polímero catiónico, formado preferentemente por neutralización de al menos una parte de dicha guanidina cíclica con un ácido, dicho ácido comprende preferentemente ácido acético, ácido láctico, ácido sulfámico, ácido metanosulfónico, ácido dimetilolpropiónico, ácido paratoluenosulfónico, ácido fórmico o combinaciones de los mismos.

35 5. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha composición de revestimiento electrodepositable comprende un polímero y un agente de curado para el mismo, en la que al menos una parte de dicho agente de curado está unida químicamente a dicho polímero o al menos una parte de dicho agente de curado no está unida químicamente a dicho polímero, comprendiendo dicho agente de curado preferentemente

a) un uretano, en el que preferentemente

i) una parte de dicho uretano está al menos bloqueada parcialmente;

40 ii) el agente de curado de uretano comprende un producto de reacción de una poliamina y un carbonato que comprende preferentemente un carbonato cíclico en donde el carbonato cíclico comprende preferentemente carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno o mezclas de los mismos, en el que

45 dicha poliamina comprende preferentemente una amina primaria en la que la amina primaria de dicha poliamina se hace reaccionar con dicho carbonato, dicha poliamina comprende preferentemente dietilentriamina, dipropilentriamina, bis-hexametilentriamina, isoforondiamina, 4'-bis-aminociclohexilamina, xililendiamina, N-hidroxietil etilendiamina, hexametilen triamina, trisaminoetilamina o combinaciones de las mismas, dicho carbonato cíclico comprende preferentemente carbonato de propileno y dicha poliamina comprende bis-hexametilen triamina.

50 b) un isocianato.

c) un éster.

d) o combinaciones de los mismos,

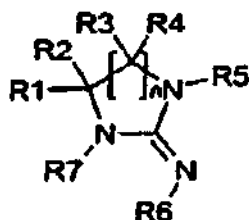
55 e) un producto de reacción de un isocianato, que comprende preferentemente un isocianato alifático, un isocianato aromático o combinaciones de los mismos y un alcohol, en el que dicho agente de curado comprende preferentemente un isocianato aromático, y en el que dicho isocianato aromático está bloqueado al menos parcialmente con un alcohol monoprótico, dicho alcohol monoprótico comprende preferentemente metanol, etanol, propanol, alcohol isopropílico, butanol, 2-etilhexanol, butoxietanol, hexiloxietanol, 2-etilhexiloxietanol, n-butanol, ciclohexanol, fenil carbinol, metilfenil carbinol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter

monometílico de propilenglicol o combinaciones de los mismos; o

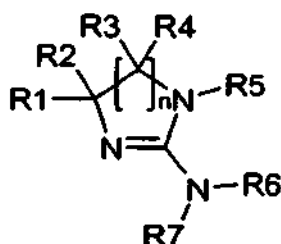
f) un producto de reacción de dicha guanidina cíclica y un isocianato, que comprende preferentemente un isocianato alifático, un isocianato aromático o combinaciones de los mismos.

6. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1 en la que dicha guanidina cíclica comprende la estructura (II) y/o la estructura (III):

(II)



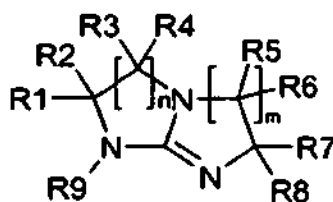
(III)



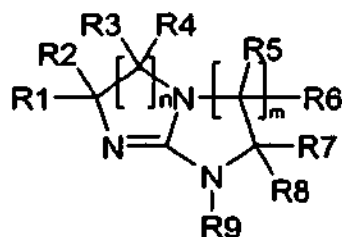
en las que cada uno de R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7 comprende hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, una estructura aromática, organometálica o polimérica, o en conjunto pueden formar un cicloalquilo, arilo o una estructura aromática, y en las que R1, R2, R3, R4, R5, R6 y R7 pueden ser iguales o diferentes, y en las que $n \geq 1$ o $n \geq 2$ o $n \geq 3$; o en las que dicha guanidina cíclica es policíclica y comprende la estructura (IV) y/o la estructura (V):

10

(IV)



(V)



en las que cada uno de R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, o R9 comprende hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, una estructura aromática, organometálica o polimérica, o en conjunto pueden formar un cicloalquilo, arilo o una estructura aromática, y en las que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 y R9 pueden ser iguales o diferentes, y en las que tanto n como m son ≥ 1 , y en las que n y m pueden ser iguales o diferentes, en las que preferentemente $n = m$, preferentemente n y $m = 1$ o n y $m = 2$ o n no es igual a m, preferentemente $n = 1$ y $m = 2$.

15

7. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha guanidina cíclica comprende 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.
8. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición de revestimiento comprende adicionalmente un metal, un óxido metálico, una sal metálica, un alquilo metálico, un óxido de alquilo metálico, una sal de alquilo metálico o combinaciones de los mismos, que comprenden preferentemente bismuto, estaño, itrio, lantano, cobalto, cerio, magnesio, cinc, zirconio, titanio, manganeso, tungsteno, molibdeno o combinaciones de los mismos, o dicha composición de revestimiento está básicamente libre de catalizador metálico.
9. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha guanidina cíclica comprende de un 0,01 % a un 7 % en peso, preferentemente de un 0,2 % a un 4 % en peso basado en el peso de los sólidos totales de resina de dicha composición de revestimiento electrodepositable.
10. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha composición de revestimiento electrodepositable comprende
- a) un vehículo principal, y en donde dicho vehículo principal comprende dicha guanidina cíclica;
- b) un vehículo de molienda, y en donde dicho vehículo de molienda comprende dicha guanidina cíclica;
- c) un aditivo para el control de cráteres, y en donde dicho aditivo para el control de cráteres comprende dicha guanidina cíclica; o
- d) un microgel, y en donde dicho microgel comprende dicha guanidina cíclica.
11. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicha composición de revestimiento electrodepositable comprende un producto de reacción de dicha guanidina cíclica y un compuesto monofuncional, en donde dicho compuesto monofuncional es preferentemente un compuesto de monoglicidilo, que comprende preferentemente fenol glicidil éter, 2-etilhexil glicidil éter, éster de glicidilo del ácido decanoico o combinaciones de los mismos.
12. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende:
- un producto polimérico de reacción de un polímero y una guanidina cíclica, en donde dicho polímero comprende preferentemente un grupo con funcionalidad epoxi, y en donde dicha guanidina cíclica se hace reaccionar en dicho polímero mediante una reacción de dicha guanidina cíclica y dicho grupo con funcionalidad epoxi, en donde dicho producto polimérico de reacción comprende un grupo funcional reactivo; y
- un agente de curado que es reactivo con dicho grupo funcional reactivo que comprende preferentemente isocianato, en donde dicho agente de curado preferentemente está bloqueado al menos parcialmente.
13. La composición de revestimiento electrodepositable de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende un polímero que comprende una guanidina cíclica y un uretano, en la que dicha guanidina cíclica se incorpora preferentemente en dicho polímero mediante una reacción con un grupo con funcionalidad epoxi de dicho polímero, en la que dicho uretano se obtiene preferentemente a partir de un producto de reacción de una poliamina y un carbonato cíclico, y en la que dicho producto de reacción se hace reaccionar en dicho polímero mediante una reacción con un grupo con funcionalidad epoxi de dicho polímero, en la que dicho producto de reacción comprende preferentemente una amina primaria y una amina secundaria, y en la que dicho producto de reacción se hace reaccionar en dicho polímero mediante una reacción de dicha amina secundaria con dicho grupo con funcionalidad epoxi de dicho polímero.
14. Un sustrato revestido con el revestimiento electrodepositable de la reivindicación 1.