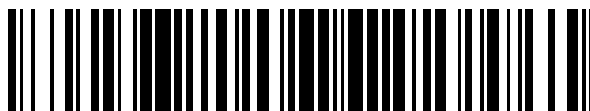


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 775**

51 Int. Cl.:

**C07C 277/02** (2006.01)

**C08G 59/40** (2006.01)

**C08G 59/50** (2006.01)

**C07D 487/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2011 E 11712075 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2545031**

54 Título: **Método de preparación de guanidina cíclica a partir de diciandiamida y método de preparación de una resina polimérica**

30 Prioridad:

**10.03.2010 US 720971**

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

**20.01.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZAWACKY, STEVEN R.;  
HICKENBOTH, CHARLES R.;  
KARABIN, RICHARD F.;  
MCCOLLUM, GREGORY J. y  
MORIARITY, THOMAS C.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 556 775 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**

Método de preparación de guanidina cíclica a partir de dicianidamida y método de preparación de una resina polimérica

5

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

10 La presente invención se refiere generalmente a un método de producción de una guanidina cíclica y a su uso en composiciones de recubrimiento.

**Información sobre antecedentes**

15 Las guanidinas bicíclicas, tales como 1,5,7-triazabicyclo[5.5.0]dec-5-eno (TBD), tienen actividades químicas que las hacen valiosos catalizadores para varias reacciones químicas. El documento US 2.473.11 describe la preparación de guanidinas cíclicas haciendo reaccionar dicianidamida con una sal de mono- o diácido de una diamina. En todos los ejemplos, las sales de amina de ácido son tolueno-p-sulfonatos, las sales del ácido tolueno-p-sulfónico que es un ácido fuerte que tiene un pka de aproximadamente 0,7. Sin embargo, los métodos publicados de síntesis de  
20 guanidinas bicíclicas son frecuentemente complicados, implicando el uso de un proceso de síntesis de múltiples etapas, y/o requieren el uso de materiales extremadamente peligrosos o prohibitivamente caros. Por tanto, se desea un método de producción de una guanidina cíclica que reduzca y/o elimine las corrientes de residuos peligrosos, además de la necesidad de usar materiales de partida peligrosos y/o caros.

**Sumario de la invención**

25 La presente invención se refiere a un método de preparación de una guanidina cíclica que comprende hacer reaccionar (i) cianamida; (ii) poliamina; y (iii) un ácido débil.

30 La presente invención también se refiere a un método de preparación de una resina que comprende: (a) un producto de reacción de guanidina cíclica de: (i) cianamida y (ii) una poliamina, y, (iii) un ácido débil; (b) una amina; y (c) un compuesto de epoxi.

35 Un método de preparación de una guanidina cíclica que comprende un anillo de seis miembros, comprendiendo el método hacer reaccionar (i) cianamida; (ii) una poliamina; y (iii) un ácido débil.

**Descripción detallada de la invención**

40 Como se usa en el presente documento, a menos que se especifique expresamente de otro modo, todos los números tales como aquellos que expresan valores, intervalos, cantidades o porcentajes pueden leerse como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente", aunque el término no aparezca expresamente. Cuando se refiere a cualquier intervalo numérico de valores, se entiende que tales intervalos incluyen todos y cada número y/o fracción entre el intervalo establecido mínimo y máximo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los sub-intervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que  
45 tiene un valor mínimo igual a o superior a 1 y un valor máximo igual a o inferior a 10. Como se emplea en el presente documento, el término "número" significa uno o un número entero superior a uno.

50 Como se usa en el presente documento, expresiones o términos en plural engloban sus homólogos en singular y viceversa, a menos que se establezca específicamente de otro modo. A modo de ilustración, y no limitación, aunque se hace referencia en el presente documento a "una" cianamida, "una" amina, "una" poliamina; "un" compuesto de epoxi"; puede usarse una pluralidad de estos materiales en la presente invención. Como se usa en el presente documento, "pluralidad" significa dos o más.

55 Como se usa en el presente documento, "incluye" y términos similares significa "que incluye sin limitación".

Como se usa en el presente documento, el uso de "o" significa "y/o", a menos que se establezca específicamente de otro modo, aún cuando "y/o" pueda usarse explícitamente en ciertos casos.

60 Como se usa en el presente documento, "peso molecular" significa el peso molecular promedio en peso (Mw) como se ha determinado por cromatografía de exclusión molecular.

65 Como se usa en el presente documento, el término "curado" se refiere a un proceso en el que los componentes reticulables de un recubrimiento se reticulan al menos parcialmente. En ciertas realizaciones, la densidad de reticulaciones de los componentes reticulables (es decir, el grado de reticulación) oscila del 5 % al 100 %, tal como del 35 % al 85 %, o, en algunos casos, del 50 % al 85 % de reticulación completa. Un experto en la materia entenderá que la presencia y grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulaciones, puede determinarse

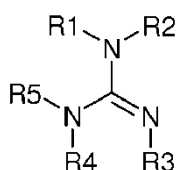
mediante varios métodos, tales como análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) usando un analizador Polymer Laboratories MK III DMTA realizado bajo nitrógeno.

5 Referencia a cualquier monómero en el presente documento se refiere generalmente a un monómero que puede polimerizarse con otro componente polimerizable tal como otro monómero o polímero. A menos que se indique lo contrario, debe apreciarse que una vez los componentes de monómero reaccionan entre sí para formar un compuesto, el compuesto comprenderá los residuos de tales componentes de monómero.

10 Como se usa en el presente documento, "ácido débil" significa un compuesto con  $5,0 < pK_a < 13,5$  como se mide en agua. Por ejemplo, el  $pK_a$  de un ácido débil puede oscilar de  $5,5 < pK_a < 10,0$ .

Como se usa en el presente documento, "guanidina cíclica" comprende las estructuras (I) a (V), además de las sales de tales compuestos:

(I)

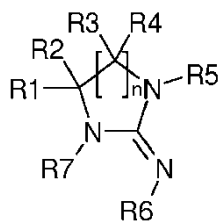


15 en la que cada uno de R1, R2, R3, R4, R5 (es decir, los sustituyentes de la estructura (I)) puede comprender hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, aromático, organometálico, una estructura polimérica, o juntos pueden formar un cicloalquilo, arilo, o una estructura aromática, y en la que R1, R2, R3, R4 y R5 pueden ser iguales o diferentes. Como se usa en el presente documento, "(ciclo)alquilo" se refiere a tanto alquilo como cicloalquilo. Se entenderá que en la presente invención al menos dos grupos R adyacentes están conectados para formar un resto cíclico, tal como los anillos en las estructuras (II) - (V) más adelante.

25 En algunas realizaciones, el doble enlace entre el átomo de carbono y el átomo de nitrógeno que se representa en la estructura (I) puede localizarse entre el átomo de carbono y otro átomo de nitrógeno de la estructura (I). Por consiguiente, los diversos sustituyentes de la estructura (I) pueden unirse a diferentes nitrógenos dependiendo de dónde se localice el doble enlace dentro de la estructura.

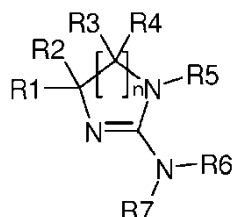
30 En ciertas realizaciones, la guanidina cíclica comprende la guanidina de estructura (I) en la que dos o más grupos R de la estructura (I) juntos forman uno o más anillos. En otras palabras, en algunas realizaciones, la guanidina cíclica comprende  $\geq 1$  anillo. Por ejemplo, la guanidina cíclica pueden ser tanto una guanidina monocíclica (1 anillo) como se representa en las estructuras (II) y/o (III) a continuación, como la guanidina cíclica puede ser policíclica ( $\geq 2$  anillos) como se representa en las estructuras (IV) y (V) a continuación.

(II)

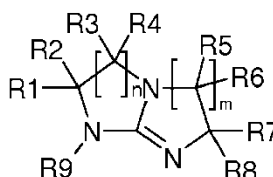


35

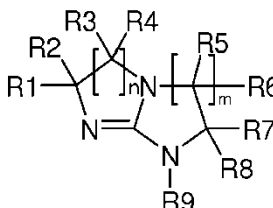
(III)



(IV)



(V)



- 5 Cada sustituyente de las estructuras (II) y/o (III), R1 - R7, puede comprender hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, aromático, organometálico, una estructura polimérica, o juntos pueden formar un cicloalquilo, arilo, o una estructura aromática, y en las que R1- R7 pueden ser iguales o diferentes. Similarmente, cada sustituyente de las estructuras (IV) y (V), R1 - R9, puede ser hidrógeno, alquilo, arilo, aromático, organometálico, una estructura polimérica, o juntos 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), ciertas combinaciones de R1 - R7 pueden ser parte de la misma estructura de anillo. Por ejemplo, R1 y R7 de la estructura (II) pueden formar parte de una única estructura de anillo. Además, en algunas realizaciones, se entenderá que puede elegirse cualquier combinación de sustituyentes (R1 - R7 de las estructuras (II) y/o (III) además de R1 - R9 de las estructuras (IV) y/o (V)), mientras que los sustituyentes no interfieran sustancialmente con la actividad catalítica de la guanidina cíclica.
- 10
- 15 En ciertas realizaciones, cada anillo en la guanidina cíclica comprende  $\geq 5$  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 localizado en una estructura de anillo. Por consiguiente, 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)). Si la guanidina cíclica comprende  $\geq 2$  anillos (por ejemplo, estructuras (IV) y (V)), el número de miembros en cada anillo de la guanidina cíclica puede ser tanto igual como diferente. Por ejemplo, un anillo puede ser un anillo de cinco miembros en el que el otro anillo puede ser un anillo de seis miembros. Si la guanidina cíclica comprende  $\geq 3$  anillos, entonces además de las combinaciones citadas en la frase precedente, el número de miembros en un primer anillo de la guanidina cíclica puede ser diferente del número de miembros en cualquier otro anillo de la guanidina cíclica.
- 20
- 25

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

30

35

#### Método de preparación de guanidina cíclica

La presente invención se refiere a un método de preparación de una guanidina cíclica. Puede haber varias ventajas que pueden realizarse si se usa el método descrito en el presente documento cuando se compara con otros métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, el método de la presente invención podría eliminar y/o reducir la cantidad de residuo producido por el proceso desvelado, eliminando y/o reduciendo así la necesidad de manipular posibles corrientes residuales.

40

El método de la presente invención comprende: hacer reaccionar (i) una cianamida, (ii) una poliamina, y (iii) un ácido débil. Los tres de estos componentes se añaden a un recipiente de reacción adecuado y la reacción se realiza a una temperatura que oscila de 75 °C a 200 °C, tal como 100 °C a 120 °C, o 120 °C a 140 °C, o 140 °C a 160 °C, o 150 °C a 180 °C, durante un periodo de tiempo que oscila de 60 a 180 minutos, tal como 90 minutos a 150 minutos o 110 minutos a 130 minutos. Aunque el amoniaco es un subproducto típico del proceso desvelado, en ciertas

45

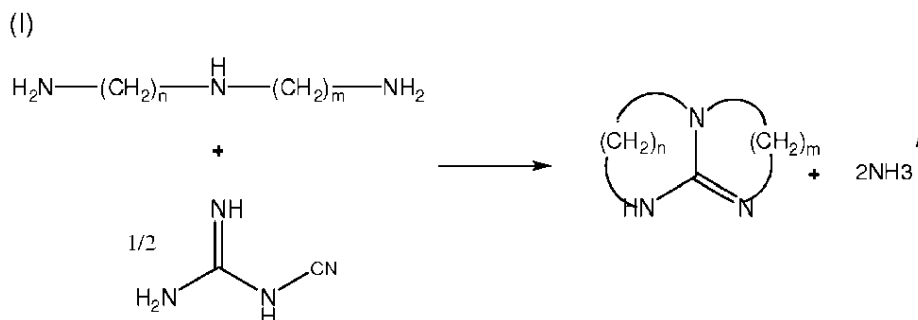
realizaciones, el amoniaco puede recogerse y recircularse para su uso en la formación de poliamina adicional, eliminándose así una posible corriente residual. Alternativamente, si el amoniaco no debe recircularse, puede lavarse y desecharse del proceso usando técnicas que se conocen en la técnica. Además, a diferencia de otros procesos que pueden usar un carbonato como componente reactivo (material de partida), la presente invención normalmente no produce agua, carbamato de amonio y/o carbonato como subproductos. Por tanto, la presente invención puede eliminar y/o reducir el número de corrientes residuales asociadas al método desvelado en el presente documento.

Como se usa en el presente documento, "cianamida" no solo significa cianamida monomérica, sino que también incluye sus derivados. Un ejemplo de un derivado de cianamida monomérica es diciandiamida. Por consiguiente, en algunas realizaciones, la cianamida usada en los diversos métodos desvelados en el presente documento es diciandiamida.

Poliaminas adecuadas que pueden usarse en la presente invención incluyen, sin limitación, cualquier poliamina que comprenda un resto de 1,5,9-triazanonano. En ciertas realizaciones, la poliamina comprende dipropilentriamina, dietilentriamina, triilentetramina, tripropilentetramina, o combinaciones de las mismas.

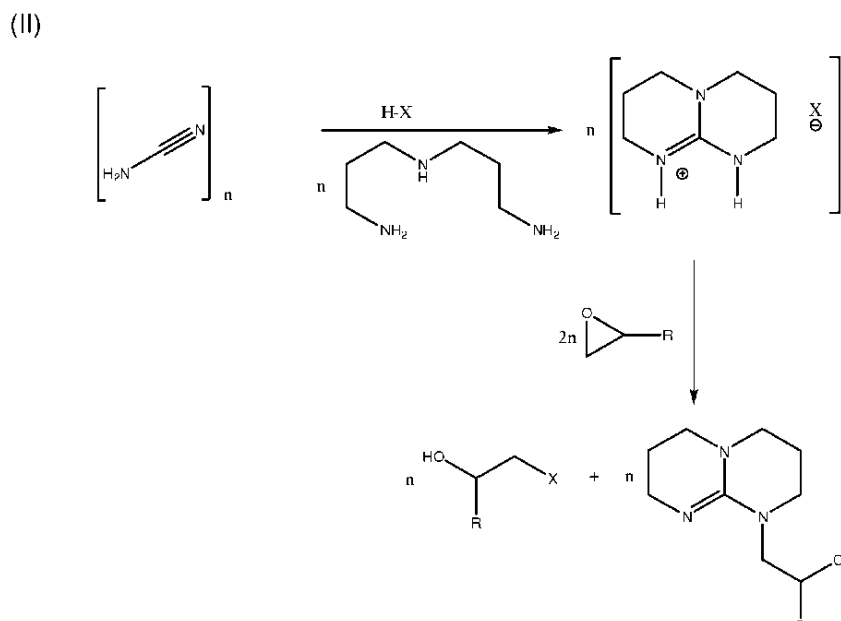
El método de la presente invención utiliza un ácido débil. Ácidos débiles adecuados que pueden usarse incluyen, sin limitación, fenol, tiol, sulfuro, bicarbonato, carbonato, productos de la reacción de polimerización de cualquiera de los anteriores, o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, estos materiales pueden ser polifuncionales. Fenoles adecuados incluyen, sin limitación, bisfenol A, butilfenol, nonilfenol, resorcinol, productos de la reacción de polimerización de cualquiera de los anteriores, o combinaciones de los mismos.

En una realización, el proceso de reacción puede representarse en la siguiente ecuación (I):



en la que n y m = 3.

En otra realización, el proceso de reacción puede representarse en la siguiente ecuación (II):



en la que H-X comprende un ácido débil; R comprende H o un sustituyente que contiene carbono; y en el que n = 1 o

2.

En otras realizaciones, la guanidina cíclica que se sintetiza comprenderá una estructura de anillo de seis miembros. Ejemplos de una guanidina cíclica que comprende un anillo de seis miembros se representan en las estructuras (II) a (V) anteriores en las que "n" y/o "m" son igual a 2.

#### Método de preparación de una resina polimérica

La presente invención se refiere adicionalmente a un método de preparación de una resina polimérica. Como se tratará en mayor detalle más adelante, la resina polimérica puede usarse, por ejemplo, en una composición de recubrimiento electrodepositable (electrodeposición) tal como aquella descrita en la publicación de patente de Estados Unidos n.º 2009/0042060.

El método de la presente invención comprende hacer reaccionar diversos componentes con el fin de formar la resina polimérica. En algunas realizaciones, uno de los componentes usados en el método de la presente invención es (a) el producto de reacción de guanidina cíclica de (i) una cianamida, (ii) una poliamina, y (iii) un ácido débil. Otros componentes que pueden hacerse reaccionar con el componente (a) incluyen, sin limitación, (b) una amina y (c) un compuesto de epoxi. Después de añadir estos componentes a un recipiente de reacción adecuado, la reacción se realiza a una temperatura que oscila de 75 °C a 200 °C, tal como 100 °C a 120 °C, o 120 °C a 140 °C, o 140 °C a 160 °C, o 150 °C a 180 °C, durante un periodo de tiempo que oscila de 60 a 180 minutos, tal como 90 minutos a 150 minutos o 110 minutos a 130 minutos. En ciertas realizaciones, los componentes (a), (b), y (c) se añaden a un único recipiente de reacción. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el método desvelado en el presente documento puede describirse como un proceso de reacción de dos etapas en un único recipiente de reacción (vasija de reacción). Por ejemplo, el componente (c) puede formarse polimerizando diversos monómeros tales como diglicidil éter de bisfenol A y bisfenol A. Después de formarse el componente (c), los componentes (a) y (b) se añaden al recipiente de reacción y la reacción se deja continuar hasta que se forma el producto de reacción deseado. Aunque los componentes (a) y (b) pueden añadirse simultáneamente, en ciertas realizaciones, estos componentes se añaden en un orden secuencial.

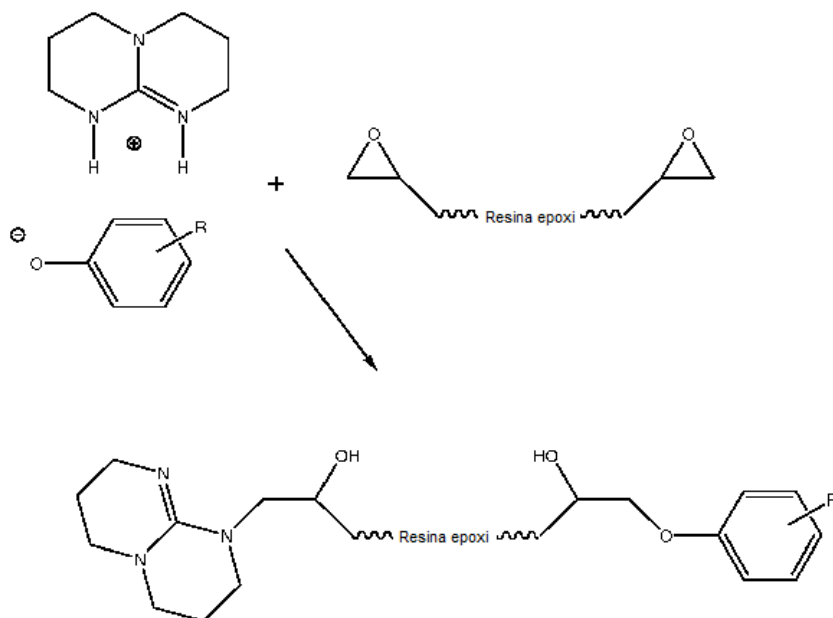
El método de preparación del componente (a), además de los diversos compuestos que pueden usarse como componentes (i), (ii) y (iii), se describe en detalle en la sección precedente titulada "Método de preparación de guanidina cíclica".

Aminas adecuadas que pueden usarse como componente (b) no solo incluyen las diversas poliaminas descritas como componente (ii) en los párrafos precedentes, sino también aminas mono-funcionales. Aminas mono-funcionales adecuadas incluyen, sin limitación, N-metiletanolamina, dietanolamina, o combinaciones de las mismas. Otras aminas que pueden usarse incluyen, sin limitación, 3-dimetilaminopropilamina, el producto de reacción de dietilentriamina bis-cetamina y metilisobutilcetona, además pueden usarse otras aminas capaces de terminar o extender una resina epoxi.

Compuestos de epoxi adecuados que pueden usarse como componente (c) incluyen, sin limitación, éster glicídico del ácido neodecanoico, 2-etilhexil glicidil éter, fenil glicidil éter, óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno,  $\alpha$ -olefinas epoxidadas, óxido de estireno y éteres de glicidilo de mono-alcoholes inferiores tales como butil glicidil éter y fenil glicidil éter. Pueden usarse éteres de glicidilo de neoácidos tales como neodecanoato de glicidilo o pivalato de glicidilo, mientras que puedan protegerse de la hidrólisis formadora de ácidos fuertes cuando se añaden a la guanidina cíclica. En ciertas realizaciones, el compuesto de epoxi es, él mismo, un compuesto polimérico. Ejemplos de compuestos poliméricos tales son las resinas de epoxi que normalmente se usan en composiciones de recubrimiento electrodepositables catiónicas y que se conocen en la técnica.

En algunas realizaciones, se usa una cantidad suficiente de un compuesto de epoxi polimérico de manera que reaccionen la mayoría del componente de ácido débil (por ejemplo, fenol), la guanidina cíclica, y cualquier amina adicional. Una realización de este proceso de reacción se representa en la ecuación (III). En esta realización, la guanidina cíclica se forma mediante el proceso descrito en la sección anterior titulada "Método de preparación de guanidina cíclica".

(III)



en la que R comprende H, C, N, calcógeno, halógeno, o combinaciones de los mismos.

- 5 En algunas realizaciones, el método puede comprender además hacer reaccionar los componentes (a), (b), (c) y (d) una poliamina (amina poli-funcional). En ciertas realizaciones, todos estos componentes se añaden a un único recipiente de reacción. Por ejemplo, el componente (c) puede polimerizarse a partir de diversos monómeros conocidos en la técnica tales como diglicidil éter de bisfenol A y bisfenol A. Después de formarse el componente (c), los componentes (a), (b) y (d) se añaden al recipiente de reacción y la reacción se deja continuar hasta que se forme el producto de reacción deseado. Aunque los componentes (a), (b) y (d) pueden añadirse simultáneamente, en ciertas realizaciones, estos componentes se añaden en un orden secuencial. La poliamina usada como componente (d) puede ser igual o diferente de las poliaminas descritas como componente (ii) y/o componente (b) en los párrafos precedentes. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, puede usarse una amina mono-funcional como componente (b) mientras que se usa una poliamina como componente (d).

15 En otras realizaciones, la resina polimérica formada a partir del método desvelado en el presente documento comprende funcionalidad hidroxilo. Por tanto, en algunas realizaciones, la resina polimérica puede modificarse o extenderse en la cadena con un isocianato. Isocianatos adecuados que pueden usarse incluyen, sin limitación, compuestos de mono o poliisocianato que podrían usarse para funcionalizar o extender la cadena de compuestos con funcionalidad alcohol mientras que mantienen la actividad catalítica de la guanidina cíclica. Por ejemplo, como isocianato pueden usarse isocianato de metilo, isocianato de butilo, isocianato de  $\alpha, \alpha$ -dimetilmetaisopropenilbencilo (m-TMI), hexametilendiisocianato (HDI) isoforon-diisocianato (IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano, toluenodiisocianato (TDI), metilendifenilisocianato (MDI), versiones poliméricas con funcionalidad NCO de cualquiera de los anteriores, o combinaciones de los mismos.

#### 25 Composición de recubrimiento

También se refiere a una composición de recubrimiento que comprende la guanidina cíclica y/o la resina polimérica descritas en los párrafos precedentes. En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento electrodepositable. El método de la presente invención puede proporcionar varias ventajas con respecto a métodos convencionales de preparación de una composición de recubrimiento electrodepositable. Por ejemplo, la presente invención permite la formación de una resina polimérica en una única etapa, a diferencia de otros métodos que requieren un proceso de dos etapas. Esto se lleva a cabo debido al hecho

de que subproductos no deseados, tales como sales de TBD de ácidos fuertes, no se producen mediante el método desvelado en el presente documento y, por tanto, no se necesita procesamiento adicional del producto de reacción para convertir la base libre. A diferencia, los métodos convencionales de preparación de la resina desvelados en el presente documento requieren múltiples etapas, tales como etapas de aislamiento y de filtrado, debido a la necesidad de que tener que tratar los diversos subproductos que surgen de aquellos métodos, tales como sales metálicas.

En general, una composición de recubrimiento electrodepositable se prepara dispersando un primer y segundo componente en una solución acuosa, formándose así la composición de recubrimiento electrodepositable. Una solución acuosa adecuada en la que los componentes pueden dispersarse es agua, tal como agua desionizada.

En general, el primer componente, que puede describirse como el vehículo principal ("alimentación de resina clara"), un polímero formador de película o resina, tal como un grupo de sal iónica que contiene hidrógeno activo que contiene resina y un agente de curado (agente de reticulación) que es capaz de reaccionar con el polímero formador de película. El primer componente también puede comprender cualquier componente no pigmentado dispersable en agua adicional (por ejemplo, catalizadores, fotoestabilizadores de amina impedida). El polímero formador de película puede ser la resina polimérica desvelada en el presente documento o puede ser una combinación de la resina polimérica y otro polímero formador de película. Además de la resina polimérica de la presente invención, puede usarse una amplia variedad de polímeros formadores de película, mientras que los polímeros sean "dispersables en agua." Como se usa en el presente documento, "dispersable en agua" significa que un material está adaptado para solubilizarse, dispersarse y/o emulsionarse en agua. Ejemplos de polímeros formadores de película adecuados para su uso en la presente invención, sin limitación, polímeros derivados de un poliepóxido, un acrílico, un poliuretano, un poliéster, o combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el polímero formador de película puede comprender grupos funcionales. Como se usa en el presente documento, "grupos funcionales" o "grupos funcionales reactivos" significan hidroxilo, carboxilo, carbamato, epoxi, isocianato, aceto-acetato, amina-sal, mercaptano, o combinaciones de los mismos. Los polímeros formadores de película usados en la presente invención también son de naturaleza iónica. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el polímero formador de película es catiónico. En otras palabras, el polímero formador de película comprende grupos de sal catiónica, generalmente preparados neutralizando un grupo funcional en el polímero formador de película con un ácido, que permite que el polímero formador de película se electrodeposite sobre un cátodo. Por ejemplo, en algunas realizaciones, un polímero formador de película catiónico puede derivarse haciendo reaccionar un polímero que contiene poliepóxido con un formador de grupo de sal catiónica. Como se usa en el presente documento, "formador de grupos de sal catiónica" significa un material que es reactivo con grupos epoxi y que puede acidificarse antes, durante o después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sal catiónica. Materiales adecuados que pueden usarse como grupo de sal catiónica incluyen, sin limitación, aminas tales como aminas primarias o secundarias, que pueden acidificarse después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sal de amina, o aminas terciarias, que pueden acidificarse antes de la reacción con los grupos epoxi y que después de la reacción con los grupos epoxi forman grupos de sal de amonio cuaternario. Ejemplos de otros formadores de grupo de sal catiónica son TBD y sulfuros (por ejemplo, tioéteres) que pueden mezclarse con ácido antes de la reacción con los grupos epoxi y formar grupos de sal de sulfonio ternaria tras la posterior reacción con los grupos epoxi.

Como se ha establecido anteriormente, el primer componente también comprende un agente de curado que es reactivo hacia esa resina formadora de película descrita en el párrafo precedente. Por ejemplo, el agente formador de película puede comprender restos que son reactivos con los grupos funcionales del polímero formador de película. Agentes de reticulación adecuados que pueden usarse incluyen, sin limitación, aminoplastos, poliisocianatos (incluyendo isocianatos bloqueados), poliepóxidos, beta-hidroxiálquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales con funcionalidad de ácido organometálico, poliaminas, poliamidas, carbonatos cíclicos, siloxanos, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el agente de curado puede comprender del 30 % en peso al 40 % en peso basado en los sólidos de resina totales de la composición de recubrimiento electrodepositable.

El primer componente puede comprender además un catalizador de curado que puede usarse para catalizar la reacción entre el agente de reticulación y el polímero formador de película. En ciertas realizaciones, la guanidina cíclica desvelada en el presente documento puede actuar de catalizador de curado. Por consiguiente, en algunas realizaciones, la resina polimérica, que contiene la guanidina cíclica, puede ser auto-catalizadora, manteniendo la actividad catalítica del resto de guanidina cíclica. Una ventaja que podría derivarse de usar la resina polimérica en una composición de recubrimiento, tal como una composición de recubrimiento electrodepositable, es que pueden no necesitarse catalizadores de curado adicionales con el fin de catalizar la reacción de curado, ya que la propia resina polimérica puede catalizar la reacción. Alternativamente, si se usan otros catalizadores de curado en combinación con la resina polimérica, podría ser posible reducir la cantidad de estos otros catalizadores en la composición, ya que la resina polimérica ya comprende un resto catalítico.

Ejemplos de los otros catalizadores de curado que pueden usarse en la presente invención incluyen, sin limitación, compuestos de organoestaño (por ejemplo, óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño) y sales de los mismos (por ejemplo, diacetato de dibutilestaño); otros óxidos metálicos (por ejemplo, óxidos de cerio, circonio y/o bismuto) y sales de los mismos (por ejemplo, sulfamato de bismuto y/o lactato de bismuto), o combinaciones de los mismos.



En general, el segundo componente, que puede describirse como el vehículo de molienda ("pasta de pigmento"), comprende un pigmento (por ejemplo, dióxido de titanio, negro de carbono), una resina de molienda dispersable en agua que comprende un polímero, que puede ser igual o diferente del polímero formador de película descrito anteriormente, y, opcionalmente, aditivos tales como catalizadores (por ejemplo, los otros catalizadores descritos en el párrafo precedente), antioxidantes, biocidas, antiespumantes, tensioactivos, agentes humectantes, adyuvantes de dispersión, arcillas, fotoestabilizadores de amina impedida, absorbentes de luz UV y estabilizadores, un agente estabilizante, o combinaciones de los mismos. Todos estos materiales son conocidos para aquellos expertos en la materia.

Aunque los párrafos precedentes describieron la guanidina cíclica desvelada en el presente documento como que estaba en el primer componente, la guanidina cíclica también puede incorporarse en el segundo componente y/o añadirse después a la composición de recubrimiento electrodepositable después de que se haya hecho. Por consiguiente, dependiendo de la preferencia del usuario, la guanidina cíclica puede incorporarse en cualquiera de los componentes usados para preparar la composición de recubrimiento electrodepositable.

### Sistema de recubrimiento

La composición de recubrimiento que comprende la guanidina cíclica y/o resina polimérica de la presente invención puede aplicarse sola o como parte de un sistema de recubrimiento que puede depositarse sobre varios sustratos diferentes. El sistema de recubrimiento normalmente comprende varias capas de recubrimiento. Una capa de recubrimiento normalmente se forma cuando una composición de recubrimiento que se deposita sobre el sustrato se cura sustancialmente por métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, por calentamiento térmico).

Sustratos adecuados que pueden recubrirse con la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención incluyen, sin limitación, sustratos metálicos, sustratos de aleaciones metálicas, y/o sustratos que han sido metalizados, tales como plástico chapado con níquel. En algunas realizaciones, el metal o aleación metálica puede ser aluminio y/o acero. Por ejemplo, el sustrato de acero podría ser acero laminado en frío, acero electrolgalvanizado y acero galvanizado por inmersión en caliente. Además, en algunas realizaciones, el sustrato puede comprender una porción de un vehículo tal como un cuerpo vehicular (por ejemplo, sin limitación, puerta, panel de cuerpo, tapa de la cubierta del maletero, panel del techo, capó y/o techo) y/o un armazón vehicular. Como se usa en el presente documento, "vehículo" o variaciones del mismo incluyen, pero no se limitan a, vehículos terrestres civiles, comerciales y militares tales como coches, motocicletas y camiones. También se entenderá que, en algunas realizaciones, el sustrato puede pretratarse con una solución de pretratamiento, tal como una solución de fosfato de cinc como se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 4.793.867 y 5.588.989. Alternativamente, en otras realizaciones, el sustrato no se pretrata con una solución de pretratamiento antes de recubrir el sustrato con la composición de recubrimiento descrita en el presente documento.

En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende la guanidina cíclica y/o resina polimérica descrita anteriormente. La composición de recubrimiento electrodepositable puede aplicarse sobre un sustrato desnudo (es decir, no pretratado) o puede aplicarse a un sustrato que ha sido pretratado. Después de curarse la composición de recubrimiento electrodepositable, una composición de recubrimiento de imprimación-tapaporos se aplica sobre al menos una porción de la composición de recubrimiento electrodepositable. La composición de recubrimiento de imprimación-tapaporos normalmente se aplica a la capa de recubrimiento electrodepositable y se cura antes de aplicar una composición de recubrimiento posterior sobre la composición de recubrimiento de imprimación-tapaporos.

La capa de imprimación-tapaporos que resulta de la composición de recubrimiento de imprimación-tapaporos sirve para potenciar la resistencia al impacto del sistema de recubrimiento, además de ayudar en la aparición de capas posteriormente aplicadas (por ejemplo, composición de recubrimiento que confiere color y/o composición de recubrimiento sustancialmente clara). Como se usa en el presente documento, "imprimación-tapaporos" se refiere a una composición de imprimación para su uso bajo una composición de recubrimiento posteriormente aplicada, e incluye materiales tales como resinas formadoras de película termoplásticas y/o de reticulación (por ejemplo, termoestables) generalmente conocidas en la técnica de las composiciones de recubrimiento orgánicas. Imprimaciones y composiciones de recubrimiento de imprimación-tapaporos adecuadas incluyen imprimaciones aplicadas por spray, como son conocidas por aquellos expertos en la materia. Ejemplos de imprimaciones adecuadas incluyen varias disponibles de PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa., como DPX-1791, DPX-1804, DSPX-1537, GPXH-5379, OPP-2645, PCV-70118 y 1177-225A. Otra composición de recubrimiento de imprimación-tapaporos adecuada que puede utilizarse en la presente invención es la imprimación-tapaporos descrita en la solicitud de patente de Estados Unidos n.º 1/773.482.

Debe observarse que en algunas realizaciones la composición de recubrimiento de imprimación-tapaporos no se usa en el sistema de recubrimiento. Por tanto, una composición de recubrimiento de capa de fondo que confiere color puede aplicarse directamente sobre la composición de recubrimiento electrodepositable curada.

En algunas realizaciones, una composición de recubrimiento que confiere color (en lo sucesivo, "capa de fondo") se deposita sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de imprimación-tapaporos, si está presente. Puede

usarse en la presente invención cualquier composición de recubrimiento de capa de fondo conocida en la técnica. Debe observarse que estas composiciones de recubrimiento de capa de fondo normalmente comprenden un colorante.

5 En ciertas realizaciones, una composición de recubrimiento sustancialmente clara (en lo sucesivo, "capa clara") se deposita sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento de capa de fondo. Como se usa en el presente documento, una capa de recubrimiento "sustancialmente clara" es sustancialmente transparente y no opaca. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento sustancialmente clara puede comprender un colorante, pero no en una cantidad tal como para convertir la composición de recubrimiento clara en opaca (no sustancialmente transparente) después de haberse curado. Puede usarse cualquier composición de recubrimiento de capa clara conocida en la técnica en la presente invención. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de capa clara que se describe en las patentes de Estados Unidos n.º 5.989.642, 6.245.855, 6.387.519 y 7.005.472 puede usarse en el sistema de recubrimiento. En ciertas realizaciones, la composición de recubrimiento sustancialmente clara también puede comprender una partícula, tal como una partícula de sílice, que se dispersa en la composición de recubrimiento de capa clara (tal como en la superficie de la composición de recubrimiento de capa clara después del curado).

Una o más de las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento puede comprender colorantes y/u otros materiales opcionales, que se conocen en la técnica de los recubrimientos superficiales formulados. Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que confiera color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas (por ejemplo, escamas de aluminio). Puede usarse un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en la composición de recubrimiento descrita en el presente documento.

Colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como aquellos usados en la industria de las pinturas y/o enumerados en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), además de composiciones de efecto especial. 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 no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse en los recubrimientos usando un vehículo de molienda, tan como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la materia.

Pigmentos y/o composiciones de pigmento de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmento en bruto de carbazol-dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolopirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinofalona, dicetopirrolopirrol rojo ("DPPBO rojo"), dióxido de titanio, negro de carbono y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" pueden usarse indistintamente.

Colorantes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, aquellos que son de base disolvente y/o acuosa tales como ftalo verde o azul, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Tintes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersos en vehículos de base acuosa o miscibles con agua tales como AQUA-CHEM 896 comercialmente disponible de Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercialmente disponibles de Accurate Dispersions división de Eastman Chemical, Inc.

Como se observa 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 dispersos y/o partículas colorantes que producen un color visible y/u 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 pueden producirse moliendo pigmentos orgánicos o inorgánicos de reserva con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Dispersiones de nanopartículas de ejemplo y métodos para su preparación se identifican en la patente de Estados Unidos n.º 6.875.800. También pueden producirse dispersiones de nanopartículas por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y erosión química (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de nanopartículas dentro del recubrimiento, puede usarse una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Como se usa en el presente documento, una "dispersión de nanopartículas recubiertas de resina" se refiere a una fase continua en la que están dispersas "micropartículas de material compuesto" discretas, que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Dispersiones de nanopartículas recubiertas de resina de ejemplo y métodos para su preparación se identifican en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2005-0287348, presentada el 24 de junio de 2004, publicación de solicitud de patente de Estados Unidos 2006-0251896 presentada el 20 de enero de 2006.

65

Composiciones de efecto especial de ejemplo que pueden usarse incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, lustre metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Composiciones de efecto especial adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura.

5 En una realización no limitante, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de forma que el color del recubrimiento cambie cuando el recubrimiento se visualiza a diferentes ángulos. Composiciones de efecto de color de ejemplo se identifican en la patente de Estados Unidos n.º 6.894.086. Composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica y/o mica sintética recubiertas transparentes, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido, y/o cualquier composición en la que la interferencia resulte de un diferencial del índice de refracción dentro del material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

15 En ciertas realizaciones no limitantes, una composición fotosensible y/o composición fotocromática, que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, puede usarse en la composición de recubrimiento descrita en el presente documento. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles pueden activarse por exposición a radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular se cambia y la estructura alterada presenta un color nuevo que es diferente del color original de la composición. Cuando la exposición a radiación se elimina, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que el color vuelve al 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 de color completo puede aparecer dentro de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles de ejemplo incluyen colorantes fotocromáticos.

25 En una realización no limitante, la composición fotosensible y/o composición fotocromática puede asociarse a y/o al menos unirse parcialmente a, tal como por enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia de algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del recubrimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocromática asociada a y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable según una realización no limitante de la presente invención tienen migración mínima fuera del recubrimiento. Composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas de ejemplo y métodos para su preparación se identifican en la publicación de solicitud de EE.UU. 2006-0014099 presentada el 16 de julio de 2004.

35 En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para conferir el efecto visual y/o de color deseado. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las composiciones presentes, tales como del 3 al 40 por ciento en peso o 5 al 35 por ciento en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

40 Una o más de las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento puede comprender otros materiales opcionales muy conocidos en la técnica de los recubrimientos superficiales formulados, tales como plastificantes, antioxidantes, fotoestabilizadores de amina impedida, absorbentes de luz UV y estabilizadores, tensioactivos, agentes de control del flujo, agentes tixotrópicos tales como arcilla de bentonita, pigmentos, cargas, codisolventes orgánicos, catalizadores, que incluyen ácidos fosfónicos y otros auxiliares habituales.

45 Además de los materiales descritos anteriormente, una o más de las composiciones de recubrimiento descritas anteriormente también pueden comprender un disolvente orgánico. Disolventes orgánicos adecuados que pueden usarse en la composición de recubrimiento incluyen cualquiera de aquellos enumerados en los párrafos precedentes, además de acetato de butilo, xileno, metiltilcetona, o combinaciones de los mismos.

50 Se apreciará adicionalmente que una o más de las composiciones de recubrimiento que forman las diversas capas de recubrimiento descritas en el presente documento pueden ser tanto composiciones de "un componente" ("1K"), "dos componentes" ("2K"), o incluso multi-componente. Una composición de 1 K se entenderá con referencia a una composición en la que todos los componentes del recubrimiento se mantienen en el mismo recipiente después de la fabricación, durante el almacenamiento, etc. Una composición de 2K o composición multi-componente se entenderá como que se refiere a una composición en la que diversos componentes se mantienen por separado hasta justo antes de la aplicación. Una composición de recubrimiento de 1 K o 2K puede aplicarse a un sustrato y curarse por cualquier medio convencional, tal como por calentamiento, aire forzado y similares.

60 Las composiciones de recubrimiento que forman las diversas capas de recubrimiento descritas en el presente documento pueden depositarse o aplicarse sobre el sustrato usando cualquier técnica que se conoce en la técnica. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden aplicarse al sustrato por cualquiera de varios métodos que incluyen, sin limitación, pulverización, aplicación con brocha, inmersión y/o recubrimiento con rodillo, entre otros métodos. Si se aplican una pluralidad de composiciones de recubrimiento sobre un sustrato, debe observarse que una composición de recubrimiento puede aplicarse sobre al menos una porción de una composición de recubrimiento subyacente tanto después de que la composición de recubrimiento subyacente se haya curado como antes de que la composición de recubrimiento se haya curado. Si la composición de recubrimiento se aplica sobre

65

una composición de recubrimiento subyacente que no se ha curado, ambas composiciones de recubrimiento pueden curarse simultáneamente.

5 Las composiciones de recubrimiento pueden curarse usando cualquier técnica conocida en la técnica tal como, sin limitación, energía térmica, infrarrojos, radiación ionizante o actínica, o por cualquier combinación de las mismas. En ciertas realizaciones, la operación de curado puede llevarse a cabo a temperaturas  $\geq 10$  °C. En otras realizaciones, la operación de curado puede llevarse a cabo a temperaturas  $\leq 246$  °C. En ciertas realizaciones, la operación de curado puede llevarse a cabo a temperaturas que oscilan entre cualquier combinación de valores, que se citaron en las frases precedentes, incluidos los valores citados. Por ejemplo, la operación de curado puede llevarse a cabo a 10 temperaturas que oscilan de 120 °C - 150 °C. Debe observarse, sin embargo, que pueden usarse temperaturas menores o mayores según sea necesario para activar los mecanismos de curado.

15 En ciertas realizaciones, una o más de las composiciones de recubrimiento descritas en el presente documento es una composición de recubrimiento curable por humedad a temperatura baja. Como se usa en el presente documento, el término "curable por humedad a temperatura baja" se refiere a composiciones de recubrimiento que, tras la aplicación a un sustrato, son capaces de curarse en presencia de aire ambiente, cuyo aire tiene una humedad relativa del 10 % al 100 %, tal como 25 % al 80 %, y una temperatura en el intervalo de -10 °C a 120 °C, tal como 5 °C a 80 °C, en algunos casos 10 °C a 60 °C y, en incluso otros casos, 15 °C a 40 °C.

20 El espesor de película seca de las capas de recubrimiento descritas en el presente documento puede oscilar de 0,1 micrómetros a 500 micrómetros. En otras realizaciones, el espesor de película seca puede ser  $\leq 125$  micrómetros, tal como  $\leq 80$  micrómetros. Por ejemplo, el espesor de película seca puede oscilar de 15 micrómetros a 60 micrómetros.

## 25 Ejemplos

### Ejemplo 1

#### Preparación de guanidina cíclica, sin ácido débil

n.º	Material	Partes en peso (g)
1	Diciandiamida	42,0
2	Butil Cellosolve	125,4
3	Dipropilentriamina	131,2

35 Se añadieron los materiales 1 y 2 a un matraz redondo equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, sonda de temperatura y entrada de gas inerte. La mezcla se calentó entonces a 60 °C, momento en el que se añadió el material 3 y la mezcla se mantuvo a 60 °C durante 1 hora (h). La mezcla se calentó entonces a 170 °C y se muestreó cada hora. Después de una hora a temperatura, toda la diciandiamida se había consumido. Un análisis de RMN <sup>13</sup>C del producto enfriado indicó que la diciandiamida se había convertido con un rendimiento del 34 % en 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y con un rendimiento del 47 % en 2,4,6-triamino-s-triazina o melamina como producto secundario.

### 40 Ejemplo 2

#### Preparación de guanidina cíclica bajo CO<sub>2</sub>

n.º	Material	Partes en peso (g)
1	Diciandiamida	42,0
2	Butil Cellosolve	125,4
3	Dipropilentriamina	131,2

45 Se añadieron los materiales 1 y 2 a un matraz redondo equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, sonda de temperatura y una entrada de gas. La mezcla se colocó bajo una atmósfera de dióxido de carbono y entonces se calentó a 60 °C, momento en el que se añadió el material 3 gota a gota durante 60 minutos. La mezcla se calentó entonces a 130 °C, se mantuvo aquí y se muestreó cada hora. Después de 5 horas esencialmente se había consumido toda la diciandiamida. Un análisis de RMN <sup>13</sup>C del producto enfriado indicó que la diciandiamida se había convertido con un rendimiento del 57 % en 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno. No se observó producto secundario de 2,4,6-triamino-s-triazina o melamina.

### Ejemplo 3

#### 55 Guanidina cíclica-sal de BPA

n.º	Material	Partes en peso (g)
1	Diciandiamida	100,9

## ES 2 556 775 T3

2	Butil Cellosolve	470,0
3	Bisfenol A	456,6
4	Dipropilentriamina	262,4

5 Se añadieron los materiales 1 y 2 a un matraz redondo equipado con un agitador mecánico, condensador de reflujo, sonda de temperatura y entrada de gas inerte. La mezcla se calentó entonces a 60 °C, momento en el que se añadió el material 3. Entonces se añadió el material 4 durante 30 min, y se observó una leve exotermia inferior a 5 °C. La mezcla se calentó entonces a 171 °C y se monitorizó el desprendimiento de amoníaco usando papel de pH previamente humedecido. Después de ralentizarse el desprendimiento de amoníaco (aproximadamente 1,5 h a 171 °C), la reacción se enfrió. El análisis de RMN <sup>13</sup>C del producto enfriado indicó que la mezcla de reacción consistía en 17,6 % en peso de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 38 % en peso de bisfenol A, 3,1 % en peso de dipropilentriamina, 40,3 % en peso de Butil Cellosolve y 1,1 % en peso de melamina. El análisis de HPLC bajo condiciones acuosas ácidas indicó que la mezcla de reacción final contenía 18,4 % en peso de TBD. El rendimiento global de TBD se estimó al 76 %.

### Ejemplo 4

#### 15 Reticulante de poliuretano

		<u>partes en peso</u>
1	LUPRANATE M20 <sup>1</sup>	1340,00
2	Dilaurato de dibutilestaño	1,00
3	Metilisobutilcetona	306,04
4	Butil Cellosolve	236,00
5	MACOL98B <sup>2</sup>	246,50
6	Metanol	225,60
TOTAL		2355,14

1. Isocianato disponible de BASF Corp.

2. Etoxilato de bisfenol A de peso equivalente de hidroxilo aproximadamente 245 disponible de BASF Corp.

20 Se cargaron 1, 2 y 3 en un recipiente de reacción bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió la carga 4 durante aproximadamente 1 hora, permitiendo que la temperatura aumentara 50 °C. Entonces se añadió la carga 5 lentamente, permitiendo la exotermia de la mezcla de reacción a 65 °C. Entonces, la mezcla se mantuvo hasta que el peso equivalente de isocianato fue 304 ± 10. Entonces se detuvo el flujo de nitrógeno y se añadió la carga 6 a una tasa controlada, permitiendo la exotermia de la mezcla de reacción a un máximo de 100 °C. La mezcla se mantuvo entonces a 100 °C hasta que el espectro de infrarrojos indicó que no había isocianato residual. La mezcla tuvo un contenido de sólidos medido del 87 %.

25

### Ejemplo 5

#### Resina catiónica preparada con TBD del Ejemplo 3

n.º	Material	partes
1	EPON 828 <sup>1</sup>	614,68
2	Bisfenol A	135,75
3	MACOL 98 A MOD 1 <sup>2</sup>	204,16
4	Metilisobutilcetona (mibk)	29,52
5	Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,60
6	MACOL 98 A MOD 1 <sup>2</sup>	86,84
7	Metilisobutilcetona (mibk)	62,52
8	Cetimina <sup>3</sup>	20
9	N-metiletanolamina	18,03
10	Solución de TBD del Ejemplo 3	341,06
11	Ácido acético glacial	16,59
12	Poliuretano del Ejemplo 4	1081,88
13	Ácido fórmico al 90 %	22,97
14	H <sub>2</sub> O	1485,84
15	H <sub>2</sub> O	1414,34
16	H <sub>2</sub> O	1040,0

1. Resina epoxi disponible de Hexion Specialty Chemicals.

2. Aductos de bisfenol-óxido de etileno disponible de BASF Corporation.

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

4. Solución al 30 % en peso de colofonia de goma en monobutil formal éter de dietilenglicol.

## ES 2 556 775 T3

5 Se cargaron los materiales 1, 2, 3, 4 y 5 a un matraz redondo de 4 bocas, provisto de un agitador, sonda de medición de la temperatura, atmósfera de N<sub>2</sub> y se calentó a 130 °C. Se permitió la exotermia de la mezcla a aproximadamente 150 °C. La temperatura se dejó caer a 145 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 horas. Entonces se añadieron las cargas 6 y 7. Se añadieron las cargas 8, 9 y 10 y la mezcla se mantuvo a 122 °C durante 10  
10 1 h. Entonces se añadió lentamente el material 11, seguido de 10 min de mezcla, y luego se añadió el material 12. Después de 10 minutos de mezcla, se vertieron 2330,11 partes de la mezcla de reacción en una solución de los materiales 13 y 14 con agitación. Entonces se añadió la carga 15 y la dispersión resultante se mezcló durante treinta minutos y luego se añadió la carga 16 con agitación durante aproximadamente 30 minutos y se mezcló bien. Se añadió la carga 16 y se mezcló bien. Se separaron aproximadamente 1040 partes de agua y disolvente por destilación a vacío a 60-65 °C. La dispersión acuosa resultante tuvo un contenido de sólidos del 41,8 %.

### Ejemplo 6

Material n.º	Material	Partes en peso
1	DER-732 <sup>1</sup>	711
2	Bisfenol A	172
3	Bencildimetilamina	1,65
4	Butoxietanol	58,8
5	JEFFAMINE D400 <sup>2</sup>	184,7
6	EPON 828 <sup>3</sup>	19,1
7	Butoxietanol	3,4
8	Agua desionizada	1047
9	Ácido acético	19
10	Agua desionizada	1030

1) Resina epoxi alifática disponible de Dow Chemical Co.

2) Polioxipropilendiamina disponible de Huntsman Corp.

3) Una resina epoxi líquida difuncional derivada de bisfenol A/epiclorhidrina disponible de Hexion Specialty Chemical

15 Se cargaron el material 1 y 2 a un matraz redondo de 3 litros adecuadamente equipado. 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. Se añadió el material 4 y entonces la mezcla se enfrió 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 al 50 % de sólidos en metoxipropanol fue "H-J". Se añadió una mezcla del material 6 y 7 y la mezcla se mantuvo hasta 20 que la viscosidad de Gardner-Holdt de una muestra de la resina diluida al 50 % de sólidos en metoxipropanol fue "Q-". Se vertieron 989 g de esta resina en una mezcla del material 8 y 9 y se mezclaron durante 30 minutos. Entonces se añadieron 1030 g de agua desionizada (material 10) y se mezclaron bien. La dispersión acuosa final tuvo un contenido de sólidos medido del 30 %.

### Ejemplo 7

Material n.º	Material	Partes en peso
1	EPON 828 <sup>1</sup>	1023
2	MACOL 98B <sup>2</sup>	365
3	Bisfenol A	297
4	2-Butoxietanol	187,2
5	Bencildimetilamina	1,4
6	Bencildimetilamina	3,0
7	Dicetimina <sup>3</sup>	182,3
8	N-metiletanolamina	85,2
9	Ácido acético	105,9
10	Agua desionizada	1065,9
11	Agua desionizada	735,9
12	Agua desionizada	1156,4
13	Agua desionizada	867,3

1) Una resina epoxi líquida difuncional derivada de bisfenol A/epiclorhidrina disponible de Hexion Specialty Chemical

2) Etóxido de bisfenol A de peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 245 disponible de BASF Corp.

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

30 Se cargaron EPON 828, aducto de bisfenol A-óxido de etileno, bisfenol A y 2-butoxietanol en un recipiente de reacción y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno a 125 °C. Se añadió la primera porción de la bencildimetilamina y se permitió la exotermia de la reacción a aproximadamente 180 °C. Durante la exotermia, cuando la reacción alcanzó 160 °C, se empezó un mantenimiento de una hora. Después de la exotermia pico, la resina se dejó enfriar de nuevo hasta 160 °C, continuando el mantenimiento. Después del mantenimiento, la

reacción se enfrió entonces a 130 °C. A 130 °C se añadió la segunda porción de bencildimetilamina. La reacción se mantuvo a 130 °C hasta un peso equivalente de epoxi extrapolado de 1070. Al peso equivalente de epoxi esperado se añadieron dicetimina y N-metiletanolamina en sucesión y se permitió la exotermia de la mezcla a aproximadamente 150 °C. A la exotermia pico se empezó 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 contenía ácido acético y la primera porción de agua desionizada. La dispersión se redujo después con la segunda, tercera y cuarta porciones de agua desionizada. El jabón catiónico resultante se arrastró a vacío hasta que la metilisobutilcetona liberada por la hidrólisis de la dicetima fuera inferior al 0,05 %. Los sólidos de la solución acuosa se ajustaron al 26 %.

Entonces se añadieron 443 g de agua desionizada a 2517 g de la solución acuosa de polímero anterior. La mezcla se calentó a 70 °C bajo una atmósfera de nitrógeno. Entonces se añadieron 44,8 g de una solución al 85 % de Epon 828 en mibk durante 15 minutos con agitación. Se añadieron 4,05 g de mibk como 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 mezcla. Entonces se añadieron 337 g de agua desionizada y la dispersión se enfrió a menos de 35 °C y se vertió. El contenido de sólidos medido fue del 18,89 %

#### Ejemplo 8

n.º	Material	Partes en peso
1	EPON 828 <sup>1</sup>	533,2
2	Nonilfenol	19,1
3	Bisfenol A	198,3
4	Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,7
5	Butoxipropanol	99,3
6	Butoxipropanol	93,9
7	Metoxipropanol	50,3
8	Tiodietanol	121,3
9	Butoxipropanol	6,9
10	Agua desionizada	32,1
11	ácido dimetilolpropiónico	133,1
12	Agua desionizada	1100
13	Agua desionizada	790

1) Diglicidil éter de bisfenol A comercialmente disponible de Resolution Chemical Co como Epon 828.

Se cargaron los materiales 1 a 5 a un matraz adecuadamente equipado y se calentó a 125 °C. Se permitió la exotermia de la mezcla a 175 °C y luego se mantuvo a 160-165 °C durante 1 h. Después del mantenimiento de 1 h se añadieron los materiales 6-7. La mezcla se enfrió entonces a 80 °C, luego se añadieron los materiales 8-11. Entonces, la mezcla se mantuvo a 78 °C hasta que el valor de ácido medido fue inferior a 2. Cuando el valor de ácido fue inferior a 2, se vertieron 1288,2 g de la resina en 1100 g de agua desionizada (material 12) con agitación. Mezclar durante 30 minutos, luego añadir el material 13 y mezclar bien.

#### Ejemplo 9

Material	Descripción	Partes en peso
1	Resina catiónica <sup>1</sup>	25,85
2	Resina catiónica del Ejemplo 8	30,6
3	Agua desionizada	32,55
4	Sílice <sup>2</sup>	11

1) Resina catiónica del Ejemplo II de la patente de Estados Unidos n.º 4.007.154.

2) Disponible de Evonik pigments como OK-607

Se mezclaron los materiales 1 a 3 en un recipiente apropiado para la dispersión Cowles. Entonces se añadió el material 4 bajo dispersión Cowles de alta velocidad. Entonces se dispersó el pigmento molido hasta que se observó un tamaño de partícula, como se mide por un calibre de Hegman, de 12-14 micrómetros.

#### Ejemplo 10 - Pasta de pigmento

Material	Descripción	Partes en peso
1	Resina catiónica del Ejemplo 8	12,8
2	Resina catiónica <sup>1</sup>	2,8
3	Agua desionizada	2,74
4	Éter monobutílico de etilenglicol	0,8
5	Dióxido de titanio <sup>2</sup>	21,1
6	Negro de carbono	0,09
7	polvo de dióxido de estaño	0,20

## ES 2 556 775 T3

8	Pasta de pigmento del Ejemplo 9	55
9	Agua desionizada	4,47

---

1) Resina catiónica del Ejemplo II de la patente de Estados Unidos 4.007.154.

2) Disponible de KRONOS como 2305 o DUPONT como R900

3) Printex 200 disponible de Evonik Pigments

---

Se combinaron los materiales 1 a 4 en un recipiente apropiado para una dispersión Cowles. Entonces se añadieron los materiales 5, 6 y 7 bajo dispersión Cowles de alta velocidad y la dispersión de pigmento resultante se mantuvo bajo dispersión Cowles de alta velocidad durante 20 minutos. La dispersión se transfirió entonces a un molino Vertical equipado con perlas de circón de 1 - 1,6 mm y se molió hasta que se observó un tamaño de partícula de 8 - 10 micrómetros usando un calibre Hegman. El tiempo de molienda fue aproximadamente 30 minutos. Entonces, el material 8 se mezcló en la dispersión de pigmento resultante bajo cizallamiento bajo y el material 9 se añadió para llevar la dispersión de pigmento resultante a sólidos totales del 45,31 %.

### 10 Ejemplo 11

Material n.º	Material	Partes en peso
1	EPON 828	553,2
2	Bisfenol A	238,9
3	MACOL 98B <sup>1</sup>	112,5
4	Metilisobutilcetona	18,5
5	Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,5
6	MACOL 98B <sup>1</sup>	36,9
7	Metilisobutilcetona	21,1
8	Reticulante (Ejemplo 4)	1079,2
9	Dicetimina <sup>2</sup>	51,3
10	Dietanolamina	61,2
11	Ácido fórmico	28
12	Agua desionizada	1355,1
13	Agua desionizada	1049
14	Agua desionizada	1200

1) Etoxilato de bisfenol A de peso equivalente de hidroxilo de aproximadamente 245 disponible de BASF Corp.

2) Dicetimina de MIBK de dietilentriamina al 72,7 % en MIBK.

---

Se cargaron los materiales 1 a 5 secuencialmente en un matraz de 3 bocas equipado con un agitador mecánico, condensador, purga de nitrógeno, controlador de temperatura y una camisa calefactora. Se permitió la exotermia de la reacción, y luego se mantuvo a 145 °C durante 2 h. Entonces se añadió el material 6 y se agitó durante 15 minutos. Se añadieron secuencialmente el material 7 y 8 y se dejó que se agitaran durante 15 minutos. Entonces se añadieron los materiales 9 y 10 y se permitió la exotermia de la reacción, y a continuación se mantuvo a 125 °C durante 1 h. La resina catiónica resultante se dispersó a continuación añadiendo la resina a una solución de los materiales 11 y 12 bajo agitación. La dispersión se dejó con agitación durante 30 minutos, luego se añadió lentamente el material 13 y la dispersión se agitó durante 30 minutos adicionales. Entonces se añadió el material 14 para reducir la resina a sólidos finales. Entonces se eliminó la MIBK calentando a una temperatura de 60-65 °C y separando por destilación a vacío 1200 gramos de agua/MIBK.

### 25 Ejemplo 12 - Mezcla de tensioactivos

Material n.º	Descripción	Partes en peso
1	2-Butoxietanol	31,26
2	SURFYNOL 104	31,26
3	Amina C <sup>1</sup>	32,46
4	Ácido acético al 75 % en agua	5,01

1. 4,5-Dihidro - 1H-Imidazol-1-etanol disponible de Ciba Geigy

---

Los materiales 1 a 4 se mezclaron secuencialmente.

### 30 Ejemplo 13

Material

n.º	Descripción	Partes en peso
1	MAZEEN 355 70 <sup>1</sup>	1423,49
2	Ácido acético	15,12
3	Dilaurato de dibutylestaño-toluenodiisocianato	1,52



## ES 2 556 775 T3

4	80/20	200,50
5	Ácido acético	49,32
6	Agua desionizada	1623,68
7	Agua desionizada	766,89

1. Diol con funcionalidad amina de peso equivalente de amina 1131 disponible de BASF Corporation

Se cargaron los materiales 1 y 2 a un matraz redondo de 4 bocas, provisto de un agitador, sonda de medición de temperatura y atmósfera de N<sub>2</sub> y se mezclaron durante 10 minutos. Se añadió el material 3 y luego se cargó el material 4 durante aproximadamente 1 hora, permitiendo la exotermia de la mezcla de reacción a una temperatura máxima de 100 °C. La mezcla se mantuvo entonces a 100 °C hasta que el espectro de infrarrojos indicó la ausencia de isocianato (aproximadamente 1 hora). Entonces se vertieron 1395 g de la mezcla de reacción en una mezcla de materiales 5 y 6 y se mezcló durante 1 hora. Entonces se añadió el material 7 durante aproximadamente 1 hora y se mezcló durante aproximadamente 1 hora. La solución acuosa resultante tuvo un contenido de sólidos de aproximadamente el 36 %.

### Ejemplo 14

Material n.º	Descripción	Partes en peso de la pintura A	Pintura B
1	Resina catiónica del Ejemplo 6	159,14	58,63
2	Resina del Ejemplo 11	65,4	0
3	Resina catiónica del Ejemplo 7	116,04	48,86
4	Fenil éter de propilenglicol	11,94	8,79
5	Hexil éter de etilenglicol	0	17,59
6	MAZON 1651 <sup>1</sup>	0	15,39
7	NORAMOX C5 <sup>2</sup>	0	2,26
8	Mezcla de tensioactivos del Ejemplo 12	4,66	3,54
9	Resina catiónica del Ejemplo 11	0	904,03
10	Resina de catalizador que contiene guanidina cíclica del Ejemplo 5	1170,7	0
11	Dispersión de pigmento del Ejemplo 10	360,2	265,42
12	Agua desionizada	1899,9	1475,48

1) Disponible de BASF Corporation

2) Disponible de CECA Prochinor

Para cada pintura, los materiales 1 a 8 se combinaron secuencialmente y se agitaron 20 minutos. Se combinaron los materiales 9 y 10 en un recipiente de 1 galón separado durante 5 minutos. La mezcla de los materiales 1-8 se añadió entonces lentamente a la mezcla de los materiales 9 y 10. Entonces, los materiales 11 y 112 se añadieron secuencialmente.

### Recubrimiento de paneles

Para los Ejemplos 14A y 14B, cada composición de recubrimiento electrodepositable se electrodepositó sobre acero laminado en frío fosfatado en condiciones suficientes para proporcionar un espesor de película electrodepositado de aproximadamente 20 micrómetros. A continuación, los paneles se curaron durante 25 minutos a diferentes temperaturas y se probaron para el curado por frotamientos dobles con acetona usando el Método A de ASTM D5402-6 con las siguientes excepciones: se usó acetona en vez de MIBK, sin limpieza con agua del panel, se hacen 100 frotamientos dobles usando una tela para queso.

Obsérvese que la pintura 14A requirió ultrafiltración para recubrir bien. La pintura se ultrafiltró al 20 % en peso sustituyéndose el filtrado con agua desionizada. La pintura 14B no requirió ultrafiltración para recubrir bien.

### Ejemplo 15

Se probaron los paneles recubiertos con la pintura 14A y 14B para resistencia a acetona por el método de frotamiento doble descrito anteriormente. Los paneles se curaron en un horno eléctrico y se hicieron frotaciones dobles con acetona a fuego directo sobre cada panel. Si la pintura falló antes de 100 frotamientos dobles, el número de frotamientos dobles se anotó en la gráfica. Las clasificaciones para el área frotada se enumeran a continuación.

Horneado	Pintura 14A	Pintura 14B
210 °C/25'Gas	Pasa - 100 Dar's / 6	Falla - 14 Dar's al metal
160 °C/25'Gas	Pasa - 100 Dar's / 9+	Falla - 1 Dar's al metal
150 °C/25' Gas	Pasa - 100 Dar's / 7	No procedió
210 °C/25'Elec.	Pasa - 100 Dar's / 9	Falla - 50 Dar's / 1
160 °C/25'Elec.	Pasa - 100 Dar's / 10	Falla - 1 Dar's al metal
150 °C/25' Gas	Pasa 100 Dar's / 10	No procedió

**Clasificaciones de frotamientos dobles con acetona:**

1 - Atravesó el sustrato en < 50
2 - Atravesó en 50-100 frotamientos
3 - Muy gravemente dañado. Se raya fácilmente el metal
4 - Gravemente dañado solo sobre el área frotada. Puede rayarse el metal
5 - Dañado sobre el área frotada, puede rayarse el metal
6 - Dañado uniformemente en el centro del área frotada, difícil, pero posible rayar el metal
7 - Daño no uniforme sobre el área frotada, puede no rayarse el metal
8 - Rayado, muy poco daño del área frotada, puede no rayarse el metal
9 - Ligeramente rayado del área frotada, puede no rayarse el metal
10 - Daño no visible

- 5 Como se ha mostrado anteriormente, la pintura 14A que tiene la resina de catalizador de guanidina cíclica mostró buen curado por resistencia al disolvente para tanto hornos de gas como eléctricos. La pintura 14B sin ningún catalizador tuvo mal curado (resistencia al disolvente) para todas las condiciones de curado.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método de preparación de una guanidina cíclica que comprende hacer reaccionar (i) una cianamida y (ii) una poliamina, y (iii) un ácido débil.
- 10 2. Un método de producción de una resina polimérica que comprende hacer reaccionar los siguientes componentes:  
 (a) una guanidina cíclica obtenida según el método de la reivindicación 1;  
 (b) una amina; y  
 (c) un compuesto de epoxi.
- 15 3. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la (i) cianamida comprende una diciandiamida.
- 20 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la (ii) poliamina comprende dipropilentriamina.
5. El método según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el (iii) ácido comprende un fenol, un tiol, un sulfuro, un bicarbonato, un carbonato, productos de la reacción de polimerización de cualquiera de los compuestos anteriores o combinaciones de los mismos.
- 25 6. El método según la reivindicación 5, en el que el fenol comprende bisfenol A, t-butilfenol, nonilfenol, productos de la reacción de polimerización de cualquiera de los compuestos anteriores o combinaciones de los mismos.
7. El método según la reivindicación 1, en el que el producto de reacción de los componentes (i), (ii) y (iii) se hace reaccionar adicionalmente con un compuesto de epoxi.
- 30 8. El método según la reivindicación 2, en el que el (c) compuesto de epoxi comprende óxido de propileno, butil glicidil éter, fenil glicidil éter, neodecanoato de glicidilo o combinaciones de los mismos, o en el que el (c) compuesto de epoxi comprende un poliepóxido.
- 35 9. El método según la reivindicación 8, en el que el poliepóxido comprende un diglicidil éter, productos de la reacción de polimerización de diglicidil éteres o combinaciones de los mismos.
10. El método según la reivindicación 9, en el que el diglicidil éter comprende el diglicidil éter de bisfenol A, productos de la reacción de polimerización de diglicidil éter de bisfenol A, o combinaciones de los mismos.
- 40 11. El método según la reivindicación 2, en el que la (ii) amina es una amina monofuncional.
12. El método según la reivindicación 2, en donde el método comprende además hacer reaccionar (d) una poliamina, en donde la poliamina puede ser igual o diferente de (ii).
- 45 13. El método según la reivindicación 1, en el que la guanidina cíclica comprende un anillo de seis miembros.
14. Un método de preparación de una resina polimérica, en el que la guanidina cíclica obtenida según el método de la reivindicación 1 se usa como un componente para formar la resina polimérica.