

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 572 974**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44 (2006.01)
C08G 18/24 (2006.01)
C08G 18/58 (2006.01)
C08G 18/64 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2003 E 03799399 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 1546271**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento electrodepositables y métodos relacionados**

30 Prioridad:

01.10.2002 US 415146 P

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

03.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ESWARAKRISHNAN, VENKATACHALAM;
KAYLO, ALAN J.;
MCCOLLUM, GREGORY J. y
VAN BUSKIRK, ELLOR JAMES**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 572 974 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

Composiciones de recubrimiento electrodepositables y métodos relacionados

5 I. Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de recubrimiento electrodepositables catiónicas que comprenden una resina catiónica que contiene un grupo hidroxilo, a un agente de curación de poliisocianato bloqueado y a un catalizador de organoestaño; a métodos para la preparación de dichas composiciones; y a métodos para la aplicación de dichas composiciones.

II. Consideraciones técnicas

La aplicación de un recubrimiento mediante electrodeposición implica la deposición de una composición formadora de película sobre un sustrato conductor eléctrico bajo la influencia de un potencial eléctrico aplicado. La electrodeposición ha adquirido relevancia en la industria del recubrimiento porque, en comparación con los métodos de recubrimiento no electroforéticos, la electrodeposición proporciona una mayor utilización de la pintura, una excelente resistencia a la corrosión y una baja contaminación medioambiental. Los intentos tempranos de los procesos de electrodeposición comerciales usaron una electrodeposición aniónica en la que la pieza de trabajo que se va a recubrir servía como ánodo. Sin embargo, la electrodeposición catiónica ha adquirido cada vez más popularidad, y actualmente es el método más prevalente de electrodeposición.

Muchas de las composiciones de electrodeposición catiónica que se usan actualmente se basan en resinas activas que contienen hidrógeno derivadas de un poliepóxido y un agente de curación de poliisocianato protegido o bloqueado. Normalmente, estas composiciones de electrodeposición catiónicas también contienen catalizadores de organoestaño para reducir la temperatura a la que el agente de bloqueo es liberado del poliisocianato bloqueado y para activar la curación de la composición de electrodeposición.

Algunos catalizadores de organoestaño habituales incluyen óxidos de dialquilestaño, por ejemplo, óxido de dibutilestaño, óxido de dioctilestaño y óxido de dimetilestaño, y derivados de los mismos, tales como dicarboxilatos de dibutilestaño y mercáptidos de dibutilestaño. Aunque son eficaces hasta cierto punto en la promoción de la curación de la composición de electrodeposición, el uso de dichos catalizadores en las composiciones de electrodeposición catiónicas puede presentar varios inconvenientes. Por ejemplo, la mayoría de los óxidos de dialquilestaño habituales son materiales sólidos amorfos con una alta fusión que deben ser introducidos en la composición en forma de una pasta catalizadora preparada mediante la dispersión del catalizador sólido en una resina humectante pigmentada en unas condiciones de cizalladura extremadamente altas. La preparación de pastas catalizadoras estables puede ser muy costosa y larga el tiempo.

Además, se apreciará que algunos de los catalizadores de organoestaño mencionados anteriormente pueden causar una multitud de defectos superficiales en la composición de recubrimiento electrodepositada curada. Por ejemplo, las dispersiones de óxido de dibutilestaño pueden flocular en el baño de electrodeposición, dando como resultado aglomerados o partículas de óxido de dibutilestaño sobredimensionadas que pueden sedimentar en áreas del tanque de electrodeposición en las que la agitación es baja. Este fenómeno de floculación constituye una pérdida de catalizador desde la composición de recubrimiento, dando como resultado una mala respuesta de curación. Además, las partículas floculadas pueden sedimentar en el recubrimiento electrodepositado sin curar, provocando "puntos calientes" o microporos localizados en la superficie del recubrimiento curado. También puede verse afectada negativamente la estabilidad del baño de electrodeposición con el uso de algunos catalizadores de organoestaño. Se ha observado que pueden formarse espumas blandas flotando a partir de una mezcla del catalizador de organoestaño, el agente de curación de poliisocianato y las burbujas de aire microscópicas.

Para su uso como catalizadores en composiciones de recubrimiento electrodepositables catiónicas se conocen en la materia los productos de condensación de óxidos de dialquilestaño, tales como óxido de dibutilestaño, y compuestos de hidroxilo tales como alcoholes alifáticos, alcanolaminas y fenoles. Estos catalizadores son presuntamente estables durante su almacenamiento, y los segmentos de moléculas organofilicos de los mismos les permiten permanecer en fase resinosa, y por lo tanto, en la película deshidratada.

También se conocen en la materia, para su uso como catalizadores en composiciones de recubrimiento electrodepositables catiónicas, las sales de ácidos carboxílicos aromáticos de dialquilestaño preparadas mediante la reacción de un óxido de dialquilestaño, tal como óxido de dibutilestaño, con un ácido carboxílico aromático. Se dice que dichos catalizadores son más compatibles con el sistema aglutinante resinoso, proporcionan una estabilidad del baño mejorada y producen una película recubierta exenta de defectos tales como craterización y diseminación. Además, puede observarse un efecto catalítico a unas temperaturas menores que con los correspondientes óxidos de dialquilestaño, y las películas curadas tienen una resistencia a la corrosión mejorada. Dichos catalizadores también pueden usarse junto con compuestos de bismuto y/o de circonio para proporcionar una composición de electrorrecubrimiento catiónica que tiene una resistencia a la corrosión superior, una curabilidad a baja temperatura y una buena estabilidad en el baño de electrodeposición.

Los derivados de ácidos carboxílicos y de mercapto de los óxidos de dialquilestaño, por ejemplo, los bis-carboxilatos de diorganoestaño y los bis-mercáptidos de diorganoestaño, también son conocidos en la materia como catalizadores para composiciones de recubrimiento electrodepositables catiónicas. Los bis-carboxilatos de diorganoestaño pueden prepararse mediante la reacción de un óxido de dialquilestaño con el apropiado ácido hidroxicarboxílico o mercaptano. Se supone que el uso de dichos compuestos como catalizadores en composiciones electrodepositables catiónicas puede prevenir los problemas relacionados con la volatilidad del catalizador y proporcionar estabilidad a la emulsión, al quedar químicamente unidas a través de una funcionalidad hidroxil a uno o más de los componentes de la composición. Sin embargo, con los derivados de ácidos carboxílicos inferiores, tales como acetato, formiato y laurato, el derivado de organoestaño puede hidrolizarse y formar el correspondiente precipitado de óxido de diorganoestaño. La liberación de estos ácidos carboxílicos de bajo peso molecular también puede reducir el poder de deposición de la composición electrodepositable, y puede aumentar la corrosión del ánodo. Una incorporación cuidadosa de derivados de ácidos carboxílicos superiores, tales como dioleato de dibutilestaño, proporciona composiciones de recubrimiento de electrodeposición con una estabilidad mejorada, sin embargo el ácido libre procedente de una hidrólisis al menos parcial de estos compuestos de organoestaño puede afectar negativamente al rendimiento del recubrimiento cuando se aplica sobre sustratos de acero galvanizado. Se ha apreciado que con estos derivados de ácidos carboxílicos superiores, el ácido superior puede permanecer en la película después de la curación, y puede migrar a la interfase de cinc-recubrimiento de electrodeposición, causando una pérdida de adhesión y una baja resistencia a la corrosión.

Se han empleado los diacetil acetatos de alquilestaño, por ejemplo, diacetil acetato de dibutilestaño, como catalizadores para los componentes de curación de los recubrimientos de electrodeposición catiónicos que contienen un agente de curación de poliisocianato bloqueado. Dichos catalizadores se añaden normalmente en solución a una mezcla de un aducto epoxi amina y un agente de curación de poliisocianato bloqueado, antes de su dispersión en agua. Los catalizadores de diacetil acetato de alquilestaño supuestamente se dispersan fácilmente y permanecen dispersados en los baños de electrorrecubrimiento acuoso. La técnica enseña que dichos materiales son hidrolíticamente estables durante periodos prolongados de tiempo en las condiciones de electrorrecubrimiento convencionales. Sin embargo, en la práctica, se sabe en la materia que puede producirse una cierta hidrólisis, que da como resultado la formación de nuevo del óxido de dialquilestaño y del acetato de acetilo. El acetato de acetilo puede reaccionar fácilmente con cualquier amina primaria presente en la composición catiónica, como resultado de la reacción de un compuesto que contiene cetimina con los grupos epoxi de una resina formadora de película principal, formando así especies de alto peso molecular. En dichos casos, el aspecto del recubrimiento puede verse afectado negativamente debido a la presencia de precipitados de óxido de dialquilestaño y de partículas de especies de alto peso molecular resultantes de la reacción entre la amina primaria y el acetato de acetilo.

Se conocen tricompuestos de organoestaño para su uso como catalizadores en composiciones de recubrimiento electrodepositables formadas por una resina que contiene hidrógeno activo y un agente de curación de poliisocianato bloqueado. Por ejemplo, se conoce el uso de tricompuestos de organoestaño tales como óxido de bis (tributilestaño), óxido de bis (trioctilestaño), sulfuro de bis (tributilestaño) y adipato de bis (trioctilestaño), que preferiblemente están en forma líquida a la temperatura ambiente. Estos materiales son fácilmente incorporados en la composición electrodepositable y tienen una buena actividad catalítica incluso en unas cantidades relativamente bajas y a unas temperaturas inferiores a 150 °C. Sin embargo, se ha observado que dicho compuesto de triorganoestaño tiene una mala respuesta de curación cuando se usa junto con componentes resinosos que tienen grupos hidroxilo fenólicos. Además, se sabe que algunos compuestos de triquilestaño, por ejemplo, los compuestos de tributilestaño, son volátiles a las temperaturas de curación típicas. También, algunos compuestos de triquilestaño pueden ser tóxicos. Además, muchos tricompuestos de organoestaño tienen normalmente el inconveniente de un elevado coste.

En vista de lo anterior, sería ventajoso proporcionar una composición de recubrimiento catiónica electrodepositable que contenga un catalizador de organoestaño que supere los problemas encontrados en las composiciones de la técnica anterior que contienen dichos catalizadores, como se ha analizado anteriormente. Estos problemas son solucionados por las composiciones electrodepositables de la presente invención, en las que el catalizador de organoestaño puede estar incorporado en la fase resinosa sin la necesidad de una operación de triturado o de molienda. Dichas composiciones muestran una estabilidad de almacenamiento y una respuesta a la curación mejoradas a unas temperaturas de curación inferiores, sin comprometer el aspecto de la película curada y las propiedades de rendimiento.

El documento EP 0 509 437 desvela una composición de electrorrecubrimiento que comprende un agente de curación de poliisocianato bloqueado con un agente de bloqueo tal como un alcohol alifático o un compuesto de éter alcohólico y un catalizador de curación de dioctilestaño-óxido. El documento EP 0 509 437 no divulga el 1,2 glicol como agente de bloqueo para el agente de curación de poliisocianato.

El documento US 4 785 068 desvela una composición de pintura de electrodeposición catiónica que comprende un compuesto de poliisocianato bloqueado con metil etil cetoxima como agente de curación y óxido de dioctil estaño como catalizador de curación.

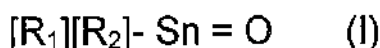
65

El documento WO 98/07795 desvela una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende un catalizador de curación de óxido de dioctilestaño y un agente de curación de poliisocianato protegido con un alcohol alifático inferior o un éter de glicol.

5 Sumario de la invención

En una forma de realización, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento electrodepositable mejorada que comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso, comprendiendo la fase resinosa: (a) una resina que contiene un grupo salino catiónico que contiene hidrógeno activo; y (b) un agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado con un agente de bloqueo que comprende uno o más 1,2-glicoles.

La mejora comprende la inclusión en la composición de recubrimiento electrodepositable de un catalizador de organoestaño para efectuar la curación entre la resina (a) y el agente de curación (b). El catalizador de organoestaño es o deriva de un compuesto de dialquilestaño que tiene la siguiente estructura (I):



en la que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente en el que la suma de los átomos de carbono de R_1 y R_2 es mayor de 8. El catalizador está presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad suficiente para efectuar la curación de la composición electrodepositable a una temperatura a o por debajo de 340 °F (171,1 °C).

De acuerdo con la presente invención, se proporciona adicionalmente un método mejorado para la preparación de una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso, comprendiendo la fase resinosa: (a) una resina que contiene un grupo salino catiónico que contiene hidrógeno activo; (b) un agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado con un agente de bloqueo que comprende uno o más 1,2-glicoles, y (c) un catalizador de organoestaño para efectuar la curación de la resina (a) y el agente de curación (b). El método comprende las etapas de (1) preparar la resina (a) a partir de una mezcla de los componentes reactivos; (2) preparar el agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado (b) separar de la resina (a) mediante la reacción entre un poliisocianato y un agente de bloqueo; (3) mezclar la resina (a) y el agente de curación (b) para formar una mezcla resinosa; (4) mezclar un ácido orgánico y/o inorgánico con la mezcla resinosa para formar una mezcla acidificada; y (5) dispersar la mezcla acidificada de (4) en un medio acuoso. La mejora comprende la incorporación del catalizador de organoestaño (c) en la mezcla de componentes activos durante la preparación de la resina (a) en la etapa (1), en la que el catalizador (c) es o deriva de un compuesto de dialquilestaño que tiene la anterior estructura (I) en la que R_1 y R_2 son como se han descrito anteriormente para esa estructura, estando presente el catalizador en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad suficiente para efectuar la curación de la composición a una temperatura a o por debajo de 340 °F (171,1 °C).

La presente invención también se refiere a un método mejorado de electrorrecubrimiento de un sustrato conductor que sirve como cátodo en un circuito eléctrico que comprende dicho cátodo y un ánodo, estando dicho cátodo y ánodo sumergidos en una composición de electrorrecubrimiento acuosa. El método comprende hacer pasar una corriente eléctrica entre dicho ánodo y cátodo para causar la deposición de la composición de electrorrecubrimiento sobre el sustrato en forma de una película sustancialmente continua, composición de electrorrecubrimiento acuosa que comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso. La fase resinosa comprende: (a) una resina electrodepositable que contiene un grupo catiónico que contiene un grupo de hidrógeno activo, y (b) un agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado con un agente de bloqueo que comprende uno o más 1,2-glicoles.

La mejora comprende la inclusión en la composición de electrorrecubrimiento de un catalizador de organoestaño para efectuar la curación entre la resina (a) y el agente de curación (b), en la que el catalizador es o deriva de un compuesto de dialquilestaño que tiene la anterior estructura (I) en la que R_1 y R_2 son como se han descrito anteriormente para esa estructura. El catalizador está presente en la composición de electrorrecubrimiento en una cantidad suficiente para efectuar la curación de la composición de electrorrecubrimiento a una temperatura a o por debajo de 340 °F (171,1 °C).

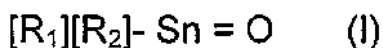
Descripción detallada de la invención

Excepto en los ejemplos operativos, o cuando se indique de otro modo, debe entenderse que todas las cifras que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y similares usadas en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones están modificadas en todos los casos por el término "aproximadamente". Consecuentemente, salvo que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se aspira obtener mediante la presente invención. En el mejor de los casos, y no como un intento de limitar la aplicación

de la doctrina de equivalentes al ámbito de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debería interpretarse al menos a la luz del número de cifras significativas indicadas y mediante la aplicación de las técnicas de redondeo ordinarias.

- 5 Independientemente de que los intervalos y parámetros numéricos que establecen el amplio ámbito de la invención son aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se indican de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico contiene, sin embargo, inherentemente ciertos errores resultantes necesariamente de la desviación típica que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.
- 10 También debería entenderse que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "desde 1 hasta 10" incluya todos los subintervalos entre, e incluyendo, el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tienen un valor mínimo igual o mayor de 1 y un valor máximo igual o menor de 10.
- 15 Como se ha mencionado previamente, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento electrodepositable mejorada que comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso, comprendiendo la fase resinosa: (a) una resina que contiene un grupo salino catiónico que contiene hidrógeno activo; y (b) un agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado. La mejora comprende la inclusión en la composición de recubrimiento electrodepositable de un catalizador de organoestaño para efectuar la curación entre
- 20 la resina (a) y el agente de curación (b).

El catalizador de organoestaño es o deriva de un compuesto de dialquilestaño que tiene la siguiente estructura (I):



- 25 en la que R_1 y R_2 son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente en el que la suma de los átomos de carbono de R_1 y R_2 es mayor de 8.

- 30 En una forma de realización de la presente invención, R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y cada uno representa independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene al menos 4 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de R_1 y R_2 represente un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene más de 4 átomos de carbono. El catalizador está presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad suficiente para efectuar la curación de la composición electrodepositable a una temperatura a o por debajo de 340 °F (171,1 °C).

- 35 Según se usa en el presente documento, un "grupo hidrocarbonado monovalente" significa un grupo monovalente que tiene una unidad repetitiva en el esqueleto basada exclusivamente en carbono. Según se usa en el presente documento, "monovalente" se refiere a un grupo sustituyente que, como grupo sustituyente, forma un único enlace covalente simple. Según se usa en el presente documento, se pretende que los "grupos hidrocarbonados" engloben
- 40 grupos hidrocarbonados tanto ramificados como no ramificados. Por lo tanto, cuando se hace referencia a un "grupo hidrocarbonado monovalente", el grupo hidrocarbonado puede ser ramificado o no ramificado, acíclico o cíclico, saturado o insaturado, y puede contener desde 1 hasta 24 (o en el caso de un grupo aromático, desde 3 hasta 24) átomos de carbono. Algunos ejemplos no limitantes de dichos grupos hidrocarbonados incluyen grupos alquilo, alcoxi, arilo, alcarilo y alcoxiarilo. Algunos ejemplos no limitantes de grupos alquilo inferior incluyen, por ejemplo,
- 45 grupos metilo, etilo, propilo y butilo. Según se usa en el presente documento, "alquilo inferior" se refiere a grupos alquilo que tienen desde 1 hasta 6 átomos de carbono. Uno o más de los átomos de hidrógeno del hidrocarburo pueden estar sustituidos con heteroátomos. Según se usa en el presente documento, "heteroátomos" significa elementos distintos al carbono, por ejemplo, átomos de oxígeno, de nitrógeno y de halógeno.

- 50 En una forma de realización de la presente invención, uno o ambos de R_1 y R_2 pueden representar un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene más de 4 átomos de carbono, y normalmente 8 o más átomos de carbono.

- Algunos ejemplos no limitantes de catalizadores de organoestaño adecuados para su uso en las composiciones de recubrimiento electrodepositables catiónicas de la presente invención incluyen óxido de dibencilestaño, óxido de dioctilestaño, óxido de diisopentilestaño, óxido de dihexilestaño, óxido de diisoamilestaño y mezclas de los mismos.
- 55 En una forma de realización en particular de la presente invención, el catalizador de organoestaño comprende óxido de dioctilestaño y/o sus derivados, por ejemplo, acetato de dioctilestaño, que es el producto de reacción de óxido de dioctilestaño con un mol de ácido acético.

- 60 Como se ha mencionado previamente, los derivados del compuesto de dialquilestaño que tienen la anterior estructura (I) también son adecuados como catalizadores para la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención. Algunos de dichos derivados adecuados incluyen, pero no se limitan a, carboxilatos de dialquilestaño, por ejemplo, los productos de condensación de óxido de dioctilestaño y ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácidos carboxílicos de cadena corta, tales como los ácidos acético, láctico, fórmico y propiónico; y ácidos

carboxílicos de cadena larga, tales como los ácidos oleico, palmítico, esteárico y mirístico. Otros derivados de organoestaño adecuados incluyen fenóxidos de dialquilestaño, mercáptidos de dialquilestaño y alcóxidos de dialquilestaño.

5 En una forma de realización en particular de la presente invención, la proporción entre los equivalentes del ácido orgánico procedente de la hidrólisis de un derivado de un ácido carboxílico del catalizador de organoestaño con respecto a los equivalentes del compuesto de organoestaño presente en la composición electrodepositable no es mayor de 2,0, y normalmente no es mayor de 1,0. Se ha observado que aunque los derivados de ácidos carboxílicos del catalizador de óxido de organoestaño proporcionan ventajas por la facilidad de manipulación y la facilidad de
10 incorporación en la composición electrodepositable, dichos materiales pueden ser indeseables debido a que el ácido carboxílico generado tras la hidrólisis del carboxilato de organoestaño puede reducir el pH de la composición, afectar negativamente al poder de deposición de la composición y promover la infestación bacteriana del baño.

15 Debería entenderse que para los fines de la presente invención, el catalizador de organoestaño puede comprender uno o más de los compuestos de dialquilestaño que tienen la anterior estructura (I), uno o más derivados de los mismos y mezclas de los mismos, siempre que la composición sea estable durante su almacenamiento, según se analiza a continuación, y siempre que el catalizador esté en una cantidad suficiente para efectuar la curación de la composición electrodepositable a una temperatura a o por debajo de 340 °F (171,1 °C).

20 El catalizador de organoestaño descrito con detalle anteriormente puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención en una cantidad de al menos el 0,1 por ciento en peso de estaño basado en el peso de los sólidos de resina totales presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable. También, el catalizador de organoestaño puede estar presente en la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención en una cantidad menor o igual al 5,0 por ciento en peso de
25 estaño, a menudo menor o igual al 3,0 por ciento en peso de estaño, y normalmente menor o igual al 1,0 por ciento en peso de estaño basado en el peso de los sólidos de resina totales presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable. La cantidad de catalizador de organoestaño presente en la composición de recubrimiento electrodepositable puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los valores mencionados, con la condición de que el catalizador esté presente en una cantidad suficiente para efectuar la curación (según se determina mediante un método descrito con detalle a continuación) de la composición a una temperatura a o por
30 debajo de 340 °F (171,1 °C).

Según se usa en el presente documento, el término "curación" según se usa en relación con una composición, por ejemplo, con una "composición cuando está curada" o con una "composición curada", debe significar que cualquier
35 componente reticulable de la composición está al menos parcialmente reticulado. En ciertas formas de realización de la presente invención, la densidad de reticulación de los componentes reticulables, es decir, el grado de recirculación, varía desde el 5 % hasta el 100 % de reticulación completa. En otras formas de realización, la densidad de reticulación varía desde el 35 % hasta el 85 % de reticulación total. En otras formas de realización, la densidad de reticulación varía desde el 50 % hasta el 85 % de reticulación total. El experto en la materia comprenderá que la presencia y el grado de reticulación, es decir, la densidad de reticulación, pueden ser
40 determinados mediante diversos métodos, tales como un análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) mediante el uso de un analizador TA Instruments DMA 2980 DMTA llevado a cabo en una atmósfera de nitrógeno. Este método determina la temperatura de transición vítrea y la densidad de reticulación de las películas libres de recubrimientos o de polímeros. Estas propiedades físicas de un material curado están relacionadas con la estructura de la red
45 reticulada. En una forma de realización de la presente invención, la suficiencia de la curación se evalúa con respecto a la resistencia al disolvente de la película curada. Por ejemplo, la resistencia al disolvente puede medirse mediante la determinación del número de frotos dobles con acetona. Para los fines de la presente invención, se considera que un recubrimiento está "curado" cuando la película puede soportar un mínimo de 100 frotos dobles con acetona sin un
50 ablandamiento sustancial de la película y sin ninguna eliminación de la película.

Como se ha mencionado anteriormente, además del catalizador de organoestaño y/o de los derivados del mismo, la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención comprende (a) una resina que contiene un grupo salino catiónico que contiene hidrógeno activo y (b) un agente de curación de poliisocianato al menos
55 parcialmente bloqueado.

La resina catiónica (a) normalmente deriva de un poliepóxido y puede prepararse mediante la reacción entre un poliepóxido y un material que contiene un grupo polihidroxilo seleccionado de entre materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos para extender la cadena o para crear el peso molecular del poliepóxido. Entonces puede hacerse reaccionar el producto de la reacción con un formador de
60 un grupo salino catiónico para producir la resina catiónica.

Un poliepóxido de cadena extendida normalmente se prepara como sigue: se hacen reaccionar entre sí el poliepóxido y el material que contiene el grupo polihidroxilo, como tales o en presencia de un disolvente orgánico inerte tal como una cetona, incluyendo metil isobutil cetona y metil amil cetona, aromáticos tales como tolueno y xileno, y éteres de glicol tales como el dimetil éter de dietilenglicol. La reacción normalmente se lleva a cabo a una temperatura de entre 80 °C y 160 °C durante entre 30 y 180 minutos hasta que se obtiene un producto de reacción

resinoso que contiene un grupo epoxi.

La proporción equivalente de reactivos; es decir, de epoxi:material que contiene el grupo polihidroxi, es normalmente desde 1,00:0,50 hasta 1,00:2,00.

5 El poliepóxido normalmente tiene al menos dos grupos 1,2-epoxi. En general, el peso equivalente en epóxido del poliepóxido varía desde 100 hasta aproximadamente 2.000, normalmente desde aproximadamente hasta entre 180 y 500. Los compuestos epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Pueden contener sustituyentes tales como grupos halógeno, hidroxilo y éter.

10 Algunos ejemplos de poliepóxidos son aquellos que tienen una equivalencia de 1,2-epoxi mayor de uno, y preferiblemente de aproximadamente dos; es decir, poliepóxidos que tienen de media dos grupos epóxido por molécula. Los poliepóxidos preferidos son éteres de poliglicidilo de alcoholes polihídricos tales como polioles cíclicos. Son particularmente preferidos los éteres de poliglicidilo de fenoles polihídricos tales como Bisfenol A. Estos poliepóxidos pueden ser producidos mediante la eterificación de fenoles polihídricos con una epihalohidrina o una dihalohidrina tal como epiclorohidrina o diclorohidrina en presencia de un álcali. Además de los fenoles polihídricos, pueden usarse otros polioles cíclicos en la preparación de los éteres de poliglicidilo de polioles cíclicos. Algunos ejemplos de otros polioles cíclicos incluyen polioles alicíclicos, particularmente polioles cicloalifáticos tales como 1,2-ciclohexanodiol y 1,2-bis(hidroximetil) ciclohexano. Los poliepóxidos preferidos tienen unos pesos equivalentes de epóxido que varían desde aproximadamente 180 hasta 2.000, preferiblemente desde aproximadamente 186 hasta 1.200. También pueden usarse polímeros acrílicos que contienen un grupo epoxi. Estos polímeros tienen normalmente un equivalente en peso de epoxi que varía desde aproximadamente 750 hasta 2.000.

25 Algunos ejemplos de materiales que contienen un grupo polihidroxi usados para extender la cadena o para aumentar el peso molecular del poliepóxido (es decir, a través de una reacción hidroxilo-epoxi) incluyen materiales que contienen un grupo hidroxilo alcohólico y materiales que contienen un grupo hidroxilo fenólico. Algunos ejemplos de materiales que contienen un grupo hidroxilo alcohólico son polioles simples tales como neopentil glicol; polioles de poliéster tales como los descritos en la Patente de EE.UU. nº 4.148.772; polioles de poliéter tales como los descritos en la Patente de EE.UU. nº 4.468.307; y dioles de uretano tales como los descritos en la Patente de EE.UU. nº 4.931.157. Algunos ejemplos de materiales que contienen un grupo hidroxilo fenólico son fenoles polihídricos tales como Bisfenol A, floroglucinol, catecol y resorcinol. También pueden usarse mezclas de materiales que contienen un grupo hidroxilo alcohólico y materiales que contienen un grupo hidroxilo fenólico. Se prefiere el Bisfenol A.

35 La resina contiene grupos salinos catiónicos, que pueden ser incorporados en la molécula de la resina como sigue: el producto de reacción resinoso preparado como se ha descrito anteriormente se hace reaccionar adicionalmente con un formador de un grupo salino catiónico. Por "formador de un grupo salino catiónico" se entiende un material que es reactivo con grupos epoxi y que puede ser acidificado antes, durante o después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos salinos catiónicos. Algunos ejemplos de materiales adecuados incluyen aminas tales como aminas primarias o secundarias, que pueden ser acidificadas después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos salinos de amina, o aminas terciarias que pueden ser acidificadas antes de la reacción con los grupos epoxi y que, después de la reacción con los grupos epoxi, forman grupos salinos de amonio cuaternario. Algunos ejemplos de otros formadores de grupos salinos catiónicos son los sulfuros, que pueden mezclarse con un ácido antes de la reacción con los grupos epoxi y formar grupos salinos de sulfonio ternario tras la subsiguiente reacción con los grupos epoxi.

50 Cuando se usan aminas como formadores de sales catiónicas, normalmente se emplean monoaminas, y son particularmente preferidas las aminas que contienen hidroxilo. Pueden usarse poliaminas, pero no se recomiendan debido a su tendencia a gelificar la resina.

Las aminas terciarias y secundarias son preferidas con respecto a las aminas primarias debido a que las aminas primarias son polifuncionales con respecto a los grupos epoxi y tienen una mayor tendencia a gelificar la mezcla de reacción. Si se usan poliaminas o aminas primarias, deberían usarse en un exceso estequiométrico sustancial con respecto a la funcionalidad epoxi del poliepóxido, de forma que se prevenga la gelificación, y el exceso de amina debería ser eliminado de la mezcla de reacción mediante una destilación a vacío u otra técnica al final de la reacción. Puede añadirse el epoxi a la amina para asegurar un exceso de amina.

60 Algunos ejemplos de aminas que contienen hidroxilo incluyen alcanolaminas, dialcanolaminas, alquil alcanolaminas y aralquil alcanolaminas que contienen desde 1 hasta 18 átomos de carbono, preferiblemente desde 1 hasta 6 átomos de carbono en cada uno de los grupos alcohol, alquilo y arilo. Algunos ejemplos específicos incluyen etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, N-feniletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, 3-aminopropildietanolamina y N-(2-hidroxietil)-piperazina.

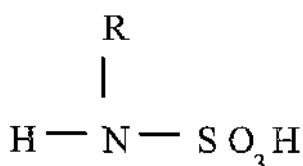
65 También pueden usarse aminas tales como mono, di y trialquilaminas y aril-alquil aminas mixtas que no contengan grupos hidroxilo, o aminas sustituidas con grupos distintos a hidroxilo que no afecten negativamente a la reacción entre la amina y el epoxi. Algunos ejemplos específicos incluyen etilamina, metiletilamina, trietilamina, N-

bencildimetilamina, dicocoamina, 3-dimetilaminopropilamina y N,N-dimetilciclohexilamina.

También pueden usarse mezclas de las aminas mencionadas anteriormente.

5 La reacción entre una amina primaria y/o secundaria y el poliepóxido tiene lugar tras la mezcla de la amina y el poliepóxido. Puede añadirse la amina al poliepóxido, o viceversa. La reacción puede llevarse a cabo como tal o en presencia de un disolvente adecuado tal como metil isobutil cetona, xileno o 1-metoxi-2-propanol. La reacción es generalmente exotérmica y puede desearse una refrigeración. Sin embargo, puede llevarse a cabo un calentamiento a una temperatura moderada de entre aproximadamente 50 y 150 °C para acelerar la reacción.

10 El producto de reacción entre la amina primaria y/o secundaria y el poliepóxido se hace catiónico y dispersable en agua mediante una neutralización al menos parcial con un ácido. Algunos ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos. Algunos ejemplos no limitantes de ácidos orgánicos adecuados incluyen ácido fórmico, ácido acético y ácido láctico. Algunos ejemplos no limitantes de ácidos inorgánicos adecuados incluyen ácido fosfórico y ácido sulfámico. Por "ácido sulfámico" se entiende el propio ácido sulfámico o los derivados del mismo; es decir, un ácido de la fórmula:



20 en la que R es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene entre 1 y 4 átomos de carbono. Se prefiere el ácido sulfámico. También pueden usarse mezclas de los ácidos mencionados anteriormente.

25 El grado de neutralización de la composición electrodepositable catiónica varía dependiendo del producto de reacción en particular implicado. Sin embargo, debería usarse suficiente ácido como para dispersar la composición electrodepositable en agua. Normalmente, la cantidad de ácido usada proporciona al menos un 20 por ciento de toda la neutralización total. Puede emplearse un exceso de ácido más allá de la cantidad necesaria para el 100 por ciento de la neutralización total.

30 En la reacción de una amina terciaria con un poliepóxido, la amina terciaria puede hacerse reaccionar previamente con el ácido neutralizante para formar la sal de la amina y después se hace reaccionar la sal de la amina con el poliepóxido para formar una resina que contiene un grupo salino cuaternario. La reacción se lleva a cabo mezclando la sal de la amina con el poliepóxido en agua. Normalmente, el agua está presente en una cantidad que varía desde aproximadamente el 1,75 hasta aproximadamente el 20 por ciento en peso basado en los sólidos totales de la mezcla de reacción.

35 En la formación de una resina que contiene un grupo salino de amonio cuaternario, la temperatura de la reacción puede variar desde la menor temperatura a la que se producirá la reacción, generalmente la temperatura ambiente o ligeramente por encima, hasta una temperatura máxima de aproximadamente 100 °C (a la presión atmosférica). A unas presiones mayores pueden usarse unas temperaturas de reacción mayores. Preferiblemente, la temperatura de reacción está en el intervalo de entre aproximadamente 60 y 100 °C. Pueden usarse disolventes tales como un éster o un éter estéricamente impedido, o una cetona estéricamente impedida, pero su uso no es necesario.

45 Además de las aminas primarias, secundarias y terciarias divulgadas anteriormente, una porción de la amina que se hace reaccionar con el poliepóxido puede ser una cetimina de una poliamina, tal como se describe en la Patente de EE.UU. Nº 4.104.147, columna 6, línea 23, hasta la columna 7, línea 23. Los grupos de cetimina se descomponen después de dispersar el producto de la reacción de resina de amina-epoxi en agua. En una forma de realización de la presente invención, al menos una porción de los hidrógenos activos presentes en la resina (a) comprenden grupos de amina primaria derivados de la reacción de un compuesto que contiene cetimina y un material que contiene un grupo epoxi, tales como los descritos anteriormente.

50 Además de las resinas que contienen sales de amina y grupos salinos de amonio cuaternario, pueden usarse resinas catiónicas que contienen grupos de sulfonio ternario en la composición de la presente invención. Algunos ejemplos de estas resinas y su método de preparación se describen en la Patente de EE.UU. nº 3.793.278 a favor de DeBona y 3.959.106 a favor de Bosso et al.

55 Debería entenderse que los hidrógenos activos asociados con la resina catiónica incluyen cualquier hidrógeno activo que sea reactivo con los isocianatos a una temperatura suficiente para curar la composición electrodepositable como se ha analizado previamente, es decir, a unas temperaturas a o por debajo de 340 °F (171,1 °C). Los hidrógenos activos derivan normalmente de grupos hidroxilo reactivos y amino primario y secundario, incluyendo grupos mixtos tales como hidroxilo y amino primario. En una forma de realización de la presente invención, al menos una porción de los hidrógenos activos deriva de grupos hidroxilo que comprenden grupos hidroxilo fenólicos. La resina catiónica

60

puede tener un contenido de hidrógeno activo de entre 1 y 4 miliequivalentes, normalmente de entre 2 y 3 miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de sólido de resina.

5 El grado de formación del grupo salino catiónico debería ser tal que cuando se mezcle la resina con un medio acuoso y otros ingredientes se forme una dispersión estable de la composición electrodepositable. Por "dispersión estable" se entiende aquella que no sedimenta y que no es fácilmente redispersable si se produce alguna sedimentación. Además, la dispersión debería tener un carácter lo suficientemente catiónico como para que las partículas de resina dispersadas se electrodepositen en un cátodo cuando se establezca un potencial eléctrico entre un ánodo y un cátodo sumergidos en la dispersión acuosa.

10 Generalmente, la resina catiónica en la composición electrodepositable de la presente invención contiene desde aproximadamente 0,1 hasta 3,0, preferiblemente desde aproximadamente 0,1 hasta 0,7 miliequivalentes de grupo salino catiónico por gramo de sólido de resina. La resina catiónica normalmente no está gelificada, tiene un peso molecular medio en número que varía desde aproximadamente 2.000 hasta aproximadamente 15.000, preferiblemente desde aproximadamente 5.000 hasta aproximadamente 10.000. Por "no gelificada" se entiende que la resina está sustancialmente exenta de reticulación y antes de la formación del grupo salino catiónico, la resina tiene una viscosidad intrínseca mensurable cuando se disuelve en un disolvente adecuado. Por el contrario, una resina gelificada, que tiene esencialmente un peso molecular infinito, tendría una viscosidad intrínseca demasiado alta para ser medida.

15 La resina que contiene un grupo salino catiónico que contiene hidrógeno activo (a) puede estar presente en la composición electrodepositable de la presente invención en una cantidad que varía desde el 40 hasta el 95 por ciento en peso, normalmente desde el 50 hasta el 75 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina totales presentes en la composición.

20 La composición electrodepositable de la presente invención también contiene un agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado. El agente de curación de poliisocianato puede ser un poliisocianato completamente bloqueado sustancialmente sin ningún grupo isocianato libre, o puede estar parcialmente bloqueado y reaccionar con el esqueleto de la resina según se describe en la Patente de EE.UU. 3.984.299. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático o aromático, o una mezcla de los dos. Se prefieren los diisocianatos, aunque pueden usarse poliisocianatos superiores en lugar de, o junto con, los diisocianatos.

25 Algunos ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como 1,4-tetrametilén diisocianato, norbornano diisocianato y 1,6-hexametilén diisocianato. También pueden emplearse diisocianatos cicloalifáticos. Algunos ejemplos incluyen isoforona diisocianato y 4,4'-metilén-bis-(ciclohexil isocianato). Algunos ejemplos de diisocianatos aromáticos adecuados son p-fenilén diisocianato, difenilmetan-4,4'-diisocianato y 2,4- o 2,6-toluén diisocianato. Algunos ejemplos de poliisocianatos superiores adecuados son trifenilmetan-4,4',4"-triisocianato, 1,2,4-bencén triisocianato y polimetilén polifenil isocianato y trímeros de 1,6-hexametilén diisocianato.

30 También pueden usarse prepolímeros de isocianato, por ejemplo, los productos de la reacción de poliisocianatos con polioles tales como neopentil glicol y trimetilol propano, o con polioles poliméricos tales como dioles y trioles de policaprolactona (la proporción equivalente de NCO / OH es mayor de uno). Se prefiere una mezcla de difenilmetan-4,4'-diisocianato y polimetilén polifenil isocianato.

35 Puede usarse cualquier alcohol o poliol adecuado como agente de bloqueo para el poliisocianato de la composición electrodepositable de la presente invención, siempre que el agente se desbloquee a la temperatura de curación, y siempre que no se forme un producto gelificado.

40 En la presente invención, el agente de bloqueo comprende uno o más 1,2-glicoles. En una forma de 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 puede seleccionarse de entre al menos uno de 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,2-pentanodiol y 1,2-hexanodiol. Se ha observado que la presencia de dichos agentes de bloqueo facilita la disolución o la dispersión del catalizador de organoestaño en la fase resinosa o en los componentes de la misma.

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

50 El agente de curación de poliisocianato (b) está presente habitualmente en la composición electrodepositable en una cantidad que varía desde aproximadamente el 5 hasta el 60 por ciento en peso, normalmente desde aproximadamente el 25 hasta el 50 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina totales.

55 Debería entenderse que cualquiera de los catalizadores de organoestaño descritos previamente, que son catalizadores de organoestaño que tienen la anterior estructura (I), los derivados de los mismos y las mezclas de los mismos, pueden ser incorporados en la composición electrodepositable de la presente invención mediante cualquier

método o medio siempre que no se comprometa la estabilidad de la composición. Por ejemplo, el catalizador de organoestaño puede mezclarse con, o dispersarse en, los reactivos usados para la formación de la resina (a) durante la preparación de la resina (a). También, el catalizador de organoestaño puede mezclarse con, o dispersarse en, uno o más de los reactivos usados para la formación de la resina (a) antes de la preparación de la resina. Además, el catalizador de organoestaño puede mezclarse con, o dispersarse en, la resina (a) tanto antes como después de la neutralización con un ácido. El catalizador de organoestaño también puede mezclarse con, o dispersarse en, el agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado (b) antes de la combinación de la resina (a) y el agente de curación (b). Además, el catalizador de organoestaño puede mezclarse con, o dispersarse en, la mezcla de la resina (a) y el agente de curación (b). Alternativamente, el catalizador de organoestaño puede añadirse a cualquiera de los aditivos, disolventes o materiales resinosos adyuvantes opcionales, como se describe a continuación, antes de la adición de los ingredientes opcionales a la composición. También, el catalizador de organoestaño puede mezclarse directamente con, o dispersarse en, el medio acuoso, antes de la dispersión de la fase resinosa en el medio acuoso. El catalizador de organoestaño también puede añadirse como tal a la composición electrodepositable después de la dispersión en el medio acuoso. Adicionalmente, si se desea, el catalizador de organoestaño puede añadirse en línea al baño de electrodeposición en forma de un material aditivo. Debería entenderse que el catalizador puede ser incorporado en la composición electrodepositable mediante uno o más de los métodos descritos anteriormente.

La composición electrodepositable puede contener opcionalmente un disolvente de coalescencia tal como hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. Algunos ejemplos de disolventes de coalescencia preferidos son alcoholes, incluyendo polioles, tales como isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, etilenglicol y propilenglicol; éteres tales como monobutil y monohexil éteres de etilenglicol; y cetonas tales como metil isobutil cetona e isoforona. El disolvente de coalescencia está presente habitualmente en una cantidad de hasta el 40 por ciento en peso, variando normalmente desde aproximadamente el 0,05 hasta el 25 por ciento en peso basado en el peso total de la composición electrodepositable.

La composición electrodepositable de la presente invención puede contener adicionalmente pigmentos y otros diversos aditivos opcionales tales como plastificantes, tensioactivos, agentes humectantes, agentes desespumantes y anti-craterización, así como materiales resinosos adyuvantes diferentes de la resina (a) y del agente de curación (b). Cuando están presentes, estos ingredientes opcionales se usan habitualmente en una cantidad de hasta el 30 por ciento en peso, normalmente entre aproximadamente el 1 y el 20 por ciento en peso basado en el peso de los sólidos de resina.

Algunos pigmentos adecuados incluyen, pero no se limitan a, óxidos de hierro, óxidos de plomo, negro de carbón, polvo de carbón, dióxido de titanio, talco, arcilla, sílice y sulfato de bario, así como pigmentos colorantes tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio, amarillo de cromo, y similares. El contenido de pigmentos de la dispersión acuosa, expresado generalmente como la proporción entre el pigmento y la resina (o entre el pigmento y el aglutinante) (P/B) es habitualmente de entre 0,05:1 y 1:1. En una forma de realización en particular, la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención está exenta de compuestos que contengan plomo.

La composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención se usa en un proceso de electrodeposición en forma de una dispersión acuosa. Por "dispersión" se entiende un sistema resinoso acuoso bifásico transparente, translúcido u opaco en el que la resina, el pigmento y los materiales insolubles en agua están en la fase dispersada, mientras que el agua y los materiales solubles en agua comprenden la fase continua. La fase dispersada tiene un tamaño medio de partícula de menos de 10 micrómetros y puede ser menor de 5 micrómetros. La dispersión acuosa puede contener al menos un 0,05, y habitualmente entre un 0,05 y un 50 por ciento en peso de sólidos de resina, dependiendo del uso final en particular de la dispersión.

Las composiciones electrodepositables de la presente invención en forma de una dispersión acuosa tienen una excelente estabilidad de almacenamiento, es decir, tras su almacenamiento a una temperatura de 140 °F (60 °C) durante un periodo de 14 días, las composiciones son estables. Por "dispersión estable" se entiende en el presente documento que la fase resinosa y el catalizador de organoestaño permanecen dispersos uniformemente por toda la fase acuosa de la composición. Tras su almacenamiento en las condiciones descritas anteriormente, las dispersiones no floculan ni forman un sedimento sólido. Si con el tiempo se produjera alguna sedimentación, puede ser fácilmente redispersada con una agitación de baja cizalladura.

En el proceso de electrodeposición, la composición electrodepositable de la presente invención en forma de una dispersión acuosa se pone en contacto con un ánodo y un cátodo conductores eléctricos, en el que el sustrato sirve como cátodo. Tras el paso de una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo mientras están en contacto con la dispersión acuosa, se depositará una película adherente de la composición electrodepositable de una forma sustancialmente continua sobre el cátodo. La película contendrá la resina que contiene hidrógeno activo, el agente de curación de poliisocianato bloqueado, el catalizador de organoestaño y los aditivos opcionales procedentes de la fase no acuosa de la dispersión.

En el presente documento debería apreciarse que el catalizador de organoestaño se caracteriza porque el catalizador es sustancialmente no volátil a la temperatura de curación, es decir, a unas temperaturas a o por debajo

de 340 °F (171,1 °C). Por "sustancialmente no volátil" se entiende que el catalizador no se evapora de la película en el entorno del horno de curación a estas temperaturas durante el proceso de curación.

5 La electrodeposición se lleva a cabo habitualmente a un voltaje constante en el intervalo de desde aproximadamente 1 voltio hasta varios miles de voltios, normalmente a entre 50 y 500 voltios. La densidad de la corriente es habitualmente de entre 1,0 amperios y 15 amperios por pie cuadrado (entre 10,8 y 161,5 amperios por metro cuadrado) y tiende a disminuir rápidamente durante el proceso de electrodeposición, lo que indica la formación de una película continua autoaislante. Puede recubrirse cualquier sustrato conductor eléctrico conocido en la materia, especialmente sustratos metálicos tales como acero, cinc, aluminio, cobre, magnesio o similares, con la composición electrodepositable de la presente invención. Se prefieren los sustratos de acero. Es habitual un pretratamiento del sustrato con una conversión de fosfato, habitualmente un recubrimiento de conversión de fosfato de cinc, seguido de un aclarado que sella el recubrimiento de conversión.

15 Después de la deposición, el recubrimiento se calienta para curar la composición depositada. La operación de calentamiento o de curación puede llevarse a cabo a una temperatura en el intervalo de desde 250 hasta 400 °F (desde 121,1 hasta 204,4 °C), normalmente desde 300 hasta 340 °F (desde 148,8 hasta 171,1 °C) durante un periodo de tiempo que varía entre 1 y 60 minutos. El espesor de la película resultante normalmente puede variar desde 10 hasta 50 micrómetros.

20 La invención se describirá adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos. Salvo que se indique de otro modo, todas las partes y los porcentajes son en peso.

Ejemplos

25 El Ejemplo A describe la preparación de un reticulador usado para la preparación de los aglutinantes resinosos de los Ejemplos D y G; el Ejemplo B describe la preparación de un reticulación usado para la preparación de los aglutinantes resinosos del Ejemplo E; el Ejemplo C describe la preparación de una resina aditiva usada en la preparación de los aglutinantes de los Ejemplos D y G. Los Ejemplos D, E y F describen la preparación de resinas aglutinantes catiónicas usadas en las composiciones de recubrimiento electrodepositables de la presente invención.

30 El Ejemplo G describe la preparación de una resina catiónica exenta de catalizador. Los Ejemplos 1 hasta 4 describen la preparación de las composiciones de recubrimiento electrodepositables de la presente invención. Los Ejemplos comparativos 5 y 6 describen la preparación de una composición de recubrimiento electrodepositable catiónica que comprende óxido de dibutilestaño y óxido de trioctilestaño, respectivamente.

35 EJEMPLO A

Este ejemplo describe la preparación de un reticulador usado en los Ejemplos D y G. El reticulador se preparó como sigue:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
Etanol	92,0
Propilenglicol	456,0
Poliol ¹	739,5
Metil isobutil cetona	476,5
MAZON® 1651 ²	92,8
DESMODUR® LS 2096 ³	42,1
Metil isobutil cetona	76,5

¹ El aducto de Bisfenol A/6 de óxido de etileno disponible en BASF Corporation como MACOL® 98B

² El plastificante disponible en BASF Corporation

³ El isocianato disponible en Bayer Corporation

40 Se añadieron el etanol, el propilenglicol, el polioliol, la primera carga de metil isobutil cetona y el MAZON 1651 a un matraz de reacción. Se añadió lentamente el DESMODUR LS 2096 comenzando aproximadamente a 25 °C, dejando la reacción en exotermia hasta 105 °C, sin superar los 110 °C. La reacción se mantuvo a esta temperatura hasta que el análisis de IR mostró que se había consumido todo el isocianato.

45 EJEMPLO B

Este ejemplo describe la preparación de un reticulador usado en la resina del Ejemplo E.

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
1,2-butanodiol	3.274,61
Metil isobutil cetona	1.170,65
Dilaurato de dibutilestaño	4,04

ES 2 572 974 T3

PAPI® 2940 ¹	4.796,4
Metil isobutil cetona	254,35

¹ El MDI polimérico disponible en Dow Chemicals.

- 5 Se cargaron el 1,2-butanodiol, la metil isobutil cetona y el dilaurato de dibutilestaño en un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno y se calentaron a 30 °C. A esta solución se añadió lentamente el PAPI 2940, manteniendo la temperatura de la reacción por debajo de 80 °C. Después de que se completara la adición, se añadió la segunda carga de metil isobutil cetona y la mezcla se mantuvo a 85 °C hasta que el análisis de IR indicó que no quedaba NCO sin reaccionar.

EJEMPLO C

- 10 Este ejemplo describe la preparación de una resina aditiva, usada en las resinas de los Ejemplos D y G. El aditivo se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
MAZEEN 355 70 ¹	603,3
Ácido acético	5,9
Dilaurato de dibutilestaño	0,66
Diisocianato de tolueno	87,17
Ácido sulfámico	38,79
Agua desionizada	1.289

¹ El aminodiol disponible en BASF Corporation.

- 15 Se añadió el ácido acético al MAZEEN 355 70 y se mezcló concienzudamente durante 10 minutos. Después se añadió el dilaurato de dibutilestaño y se mezcló la solución. Se añadió lentamente el diisocianato de tolueno, controlando la exotermia hasta un máximo de 100 °C. Cuando se completó la adición del diisocianato, la solución se mantuvo a 100 °C hasta que no quedó isocianato presente, según se determinó mediante un análisis por IR. Se añadió el ácido sulfámico y la solución se mezcló bien. Se añadió lentamente el agua desionizada y la mezcla se mezcló bien para producir una dispersión que tiene un contenido de sólidos del 36 % después de 1 hora a 110 °C.

20

EJEMPLO D

Se preparó una resina electrodepositable que contiene óxido de dioctilestaño a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
El reticulador del Ejemplo A	988,3
MAZON 1651	57,1
EPON 828 ¹	528,7
Bisfenol A	203,9
TETRONIC® 150R1 ²	0,173
Dietanolamina	36,1
Aminopropil dietanolamina	79,2
EPON 828	5,74
Óxido de dioctilestaño	25,71
Ácido sulfámico	29,8
Agua desionizada	1.001
Ácido láctico al 88 % en agua	1,16
El aditivo del Ejemplo C	126,5
Solución de resina de goma ³	14,1
Agua desionizada	1.045

¹ La resina epoxi disponible en Resolution Performance Products

² El tensioactivo disponible en BASF Corporation

³ Una solución al 30 % en peso de ácido abiético en MAZON 1651

25

- 30 Se cargaron el reticulador, el MAZON 1651, el EPON 828, el bisfenol A y el TETRONIC 150R1 en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos equipado con un purgador Dean-Stark, en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 75 °C y se añadió la dietanolamina. La mezcla se agitó durante 30 minutos, tiempo durante el cual se observó una exotermia a 80 °C. Se añadió la aminopropil dietanolamina y la temperatura se elevó hasta 132 °C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos mientras se recogían 29,3 g de disolvente en la trampa Dean-Stark. Se añadió la segunda carga de EPON 828 y la mezcla se mantuvo durante una hora adicional a 132 °C. La mezcla se enfrió hasta 100 °C, se añadió el óxido de dioctilestaño y la mezcla se mantuvo durante 30 minutos. Se

vertieron 1.630 g de esta mezcla en una solución mezclada previamente del ácido sulfámico, la primera carga de agua desionizada, el ácido láctico y el aditivo del Ejemplo B con una agitación vigorosa. Se añadió la solución de resina de goma y la mezcla se agitó durante 30 minutos. Se añadió la carga final de agua desionizada y se mezcló bien. La mezcla se destiló a vacío para eliminar el disolvente y una porción del agua. El contenido de sólidos de la dispersión resultante se ajustó hasta aproximadamente un 40 % mediante la adición de agua desionizada.

EJEMPLO E

Se preparó una resina electrodepositable que contiene óxido de dioctilestaño a partir de los siguientes ingredientes:

10

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
EPON 880 ¹	461,01
El poliol descrito en el Ejemplo A	93,75
Bisfenol A	199,07
Metil isobutil cetona	15,38
Yoduro de etiltrifenil fosfonio	0,45
El poliol descrito en el Ejemplo A	93,75
Metilisobutil cetona	28,00
El reticulador del Ejemplo B	862,53
Dicetimina ²	42,75
N-metiletanolamina	36,51
Óxido de dioctilestaño	21,18
Ácido sulfámico	29,14
Agua desionizada	1.024,58
La solución de resina de goma del Ejemplo D	14,24
Agua desionizada	592,88
Agua desionizada	600,68

¹ Una resina epoxi disponible en Resolution Performance Products

² El producto de la reacción de la dietilenotriamina y la metil isobutil cetona, 73 % de sólidos en metil isobutil cetona

15

Se cargaron el EPON 828, la carga inicial del poliol, el bisfenol A y la carga inicial de la metilisobutil cetona en un recipiente de reacción y se calentaron en una atmósfera de nitrógeno hasta 125 °C. Después se añadió el yoduro de etiltrifenil fosfonio y la mezcla de reacción se dejó en exotermia hasta aproximadamente 145 °C. La reacción se mantuvo a 145 °C durante 2 h y se añadió la segunda carga de poliol. Después, la reacción se enfrió hasta 125 °C y se añadieron sucesivamente la segunda carga de metil isobutil cetona, el reticulador del Ejemplo B, la dicetimina y la N-metiletanolamina. La mezcla se dejó en exotermia y después se estableció una temperatura de 122 °C. La mezcla se mantuvo a 122 °C durante 2 horas. Después se añadió el óxido de dioctilestaño y la mezcla de reacción se agitó durante 15 minutos a 122 °C. Se dispersó la mezcla de la resina (1.600 partes) en un medio acuoso mediante su adición a una mezcla del ácido sulfámico y la primera carga de agua desionizada. Después de 30 minutos, se añadió la solución de resina de goma y la dispersión se diluyó adicionalmente con las últimas dos cargas de agua desionizada por etapas. La dispersión se destiló a vacío para eliminar el disolvente orgánico, para dar una dispersión que tiene un contenido de sólidos del 43,58 por ciento después de 1 hora a 110 °C.

25

EJEMPLO F

Se preparó una resina electrodepositable que contiene óxido de dioctilestaño a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
DER732 ¹	711
n-Butil éter de etilenglicol	12,1
Bisfenol A	164,5
Bencildimetil amina	1,65
n-Butil éter de etilenglicol	164,5
JEFFAMINE® D400 ²	184,7
EPON 828	19,5
n-Butil éter de etilenglicol	3,0
Óxido de dioctilestaño	161,9
Ácido acético	22,5
Agua desionizada	972,1
Ácido sulfámico	33,6

Agua desionizada	1.519
¹ Resina epoxi alifática disponible en Dow Chemical Company	
² Una polioxipropilén diamina disponible en Huntsman Corporation	

En un matraz se cargaron el DER732, el n-butil éter de etilenglicol y el bisfenol A. La mezcla se calentó a 130 °C y se añadió la bencildimetil amina. La mezcla de reacción se mantuvo a 135 °C hasta que el peso equivalente de epóxido de la mezcla fue de 1.232. Se añadió la segunda carga de n-butil éter de etilenglicol y la mezcla se enfrió hasta 95 °C. Se añadió el JEFFAMINE D400 y la reacción se mantuvo a 95 °C hasta que la viscosidad de Gardner-Holdt de una solución al 50 % de la resina diluida en metoxi propanol fue de "J". Se añadió una mezcla del EPON 828 y la tercera carga de n-butil éter de etilenglicol y la mezcla se mantuvo hasta que la viscosidad de Gardner-Holdt de una solución al 50 % de la resina diluida en metoxi propanol fue de "P+". Se añadieron el óxido de dioctilestaño y el ácido acético y la mezcla se agitó durante 20 minutos para disolver el óxido de dioctilestaño. La resina resultante (1.138 partes) se vertió en una mezcla de la primera carga de agua desionizada y ácido sulfámico con agitación y se mezcló durante 30 minutos. Se añadió la carga final de agua desionizada y la dispersión se mezcló bien. La dispersión acuosa final tenía un contenido de sólidos medido del 29,7 % después de 1 hora a 110 °C.

15 EJEMPLO G

Se preparó una composición de resina electrodepositable exenta de catalizador a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
El reticulador del Ejemplo A	988,3
MAZON 1651	57,1
EPON 828	528,6
Bisfenol A	209,3
TETRONIC® 150R1	0,173
Dietanolamina	36,1
Aminopropil dietanolamina	79,2
EPON 828	5,74
Ácido sulfámico	29,8
Agua desionizada	1.001
Ácido láctico al 88 % en agua	1,16
El aditivo del Ejemplo C	126,5
Solución de resina de goma	14,1
Agua desionizada	1.045

Se cargaron el reticulador, el MAZON 1651, el EPON 828, el bisfenol A y el TETRONIC 150R1 en un matraz de fondo redondo de 4 cuellos equipado con un purgador Dean-Stark, en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla se calentó a 75 °C y se añadió la dietanolamina. La mezcla se agitó durante 30 minutos, tiempo durante el cual se observó una exotermia a aproximadamente 80 °C. Se añadió la aminopropil dietanolamina y la temperatura se elevó hasta 132 °C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura durante 90 minutos mientras se recogían 29,3 partes del disolvente en la trampa de Dean-Stark. Se añadió la segunda carga de EPON 828 y la mezcla se mantuvo durante una hora adicional a 132 °C. Se vertieron 1.630 partes de esta mezcla en una mezcla del ácido sulfámico, la primera carga de agua desionizada, el ácido láctico y el aditivo del Ejemplo B con agitación vigorosa. Se añadió la solución de resina de goma y la mezcla se agitó durante 30 minutos. Se añadió la carga final de agua desionizada y se mezcló bien. La mezcla se destiló a vacío para eliminar el disolvente. El contenido de sólidos de la dispersión resultante se ajustó hasta aproximadamente un 40 % mediante la adición de agua desionizada.

EJEMPLOS DE PINTURA

35 **Ejemplo 1**

Este ejemplo describe la preparación de una pasta de pigmento adecuada para su uso en las composiciones de pintura de electrodeposición para los Ejemplos 2, 3, 4, y para el Ejemplo comparativo 6. La pasta de pigmento se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
Resina catiónica ¹	9.970,4
MAZON 1651	1.153,2
Propilenglicol monobutil éter	1.027,7
SURFYNOL® GA ²	242,3

Dióxido de titanio ³	12.000
Negro de carbón ⁴	113,1
Arcilla ⁵	4.037,7
Agua desionizada	6.758

¹ Preparada como en la Patente de EE.UU. nº 6.190.525, Ejemplo C.

² Un tensioactivo disponible en Air Products and Chemicals, Inc.

³ Disponible en Kerr-McGee Corp. como CR-800E.

⁴ Disponible en Degussa Corp. como PRINTEX® 200.

⁵ Disponible en Engelhard Corp. como ASP-200.

5 Se añadieron los ingredientes anteriores en el orden mostrado bajo una agitación de alta cizalladura. Después de mezclar concienzudamente los ingredientes, se transfirió la pasta de pigmento a un molino de arena horizontal y se molió hasta un valor de Hegman > 7,0. Después se recogió la pasta de pigmento. Los sólidos medidos fueron del 59,5 % después de una hora a 110 °C.

Ejemplo 2

10 Se preparó una composición de recubrimiento electrodepositable catiónica a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
La resina del Ejemplo D	1.635,6
La pasta de pigmento del Ejemplo 1	246,5
MAZON 1651	51,4
Acetato de itrio al 4,5 % ¹	96,6
Agua desionizada	1.759,2

¹ Se preparó una solución mezclando 112,9 g de trióxido de itrio, 5.568 g de agua y 180,1 g de ácido acético a 97 °C hasta homogeneidad.

15 Con una agitación moderada se añadió el MAZON 1651 a la pasta de pigmento del Ejemplo 1. Después se añadió la solución de acetato de itrio después de diluirla con 400 g de agua desionizada. Esta mezcla se añadió a la resina del Ejemplo D después de reducirla con 200 g de agua con agitación. Después se añadió la cantidad restante de agua. La composición se dejó en agitación durante al menos 4 horas, después se ultrafiltró al 20 %.

Ejemplo 3

20 Se preparó una composición de recubrimiento electrodepositable catiónica a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
La resina del Ejemplo E	936,7
La pasta de pigmento del Ejemplo 1	155,7
MAZON 1651	32,5
Propilenglicol monometil éter	24
El acetato de itrio al 4,5 % del Ejemplo 2	61
Agua desionizada	1.214,1

25 Con una agitación moderada se añadieron el MAZON 1651 y el propilenglicol monometil éter a la pasta de pigmento del Ejemplo 1. Después se añadió la solución de acetato de itrio, después de diluirla con 400 g de agua. Esta mezcla se añadió a la resina del Ejemplo E después de reducirla con 200 g de agua con agitación. Después se añadió la cantidad restante de agua. La composición se dejó en agitación durante al menos 4 horas, después se ultrafiltró al 20 %.

Ejemplo 4

30 Se preparó una composición de recubrimiento electrodepositable catiónica a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
La resina del Ejemplo G	882,5
La resina del Ejemplo F	152,3
La pasta de pigmento del Ejemplo 1	137,4
MAZON 1651	26,4
Etilenglicol monohexil éter	12
El acetato de itrio al 4,5 % del Ejemplo 2	61

Agua desionizada	1.128,4
------------------	---------

La resina del Ejemplo F se redujo con 200 g de agua, después se añadió a la resina del Ejemplo G. En un recipiente por separado con una agitación moderada se añadieron el MAZON 1651 y el etilenglicol monohexil éter a la pasta de pigmento del Ejemplo 1 y después se añadió la solución de acetato de itrio, después de diluirla con 400 g de agua.

5 Esta mezcla se añadió entonces a la mezcla de resinas de los Ejemplos F y G con agitación, seguido de la cantidad restante de agua. La composición se dejó en agitación durante al menos 4 horas, después se ultrafiltró al 20 %.

Ejemplo 5 - COMPARATIVO (CONTROL DE ÓXIDO DE DIBUTILESTAÑO)

10 Se preparó una composición de recubrimiento de electrodeposición catiónica a partir de los siguientes ingredientes:

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
E6300 ¹	1.957,6
E6301 ²	242,1
Agua desionizada	1.808,3

¹ Una mezcla de resinas disponible en PPG Industries

² Una pasta de pigmento que contiene catalizador de óxido de dibutilestaño, disponible en PPG Industries

Con agitación moderada se diluyó la pasta de pigmento E6301 con 200 g de agua y se añadió a la mezcla de resinas E6300 después de reducirla con 400 g de agua. Después se añadió la cantidad restante de agua. La pintura

15 se dejó en agitación durante al menos 4 horas, después se ultrafiltró al 20 %.

Ejemplo 6 - COMPARATIVO (CONTROL DE ÓXIDO DE TRIOCTILESTAÑO)

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
La resina del Ejemplo G	1.020,5
La pasta de pigmento del Ejemplo 1	155,7
Óxido de trioctilestaño	7,6
MAZON 1651	32,5
El acetato de itrio al 4,5 % del Ejemplo 2	61
Agua desionizada	1.122,7

20 Con agitación moderada se añadieron el óxido de trioctilestaño y el MAZON 1651 a la pasta de pigmento del Ejemplo 1. Después se añadió la solución de acetato de itrio, después de diluirla con 400 g de agua. Esta mezcla se añadió a la resina del Ejemplo G después de reducirla con 200 g de agua con agitación. Después se añadió la cantidad restante de agua. La composición se dejó en agitación durante al menos 4 horas, después se ultrafiltró al 20 %.

25

Ejemplo 7 (COMPARATIVO)

Se preparó una solución de resina que contiene diacetato de dibutilestaño mediante la agitación conjunta de los siguientes ingredientes:

30

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
La resina del Ejemplo G	150
Diacetato de dibutilestaño	0,76
Agua desionizada	183

Ejemplo 8 (COMPARATIVO)

Se preparó una solución de resina que contiene óxido de trioctilestaño mediante la agitación conjunta de los siguientes ingredientes:

35

Ingredientes	Partes en peso (en gramos)
La resina del Ejemplo G	150
Óxido de trioctilestaño	1,04

PROCEDIMIENTOS DE ENSAYO

40 Las composiciones de recubrimiento electrodepositables se electrodepositaron sobre acero enrollado frío fosfatado, disponible comercialmente en ACT Laboratories. El tiempo de electrodeposición fue de 2 minutos para cada

composición. Las condiciones adicionales de la electrodeposición se presentan en la Tabla 1. Las películas resultantes se curaron a 320 °F (160 °C) durante 20 minutos. El grado de curación se ensayó mediante frotos dobles con disolvente (DAR), en los que se empapó un paño con acetona y se frotó sobre la superficie de la película hasta 200 veces. Estos resultados también se recogen en la Tabla 1 como el número de dobles frotos de acetona necesarios para eliminar la pintura curada.

5

Tabla 1

Pintura	Temperatura del baño de pintura	Voltaje	Cobertura (mils)	DAR
Ejemplo 2	35 °C (95 °F)	200	21 µm (0,84)	> 100
Ejemplo 3	32 °C (90 °F)	140	21 µm (0,84)	> 100
Ejemplo 4	32 °C (90 °F)	140	20 µm (0,80)	> 100
Ejemplo 5 *	35 °C (95 °F)	200	21 µm (0,84)	> 100
Ejemplo 6 *	32 °C (90 °F)	150	18 µm (0,71)	< 5

* Ejemplos comparativos

10 ENSAYO DE ESTABILIDAD DE LA RESINA

La estabilidad se ensayó colocando 4 onzas de cada una de las resinas que contiene el catalizador de estaño indicada a continuación a 60 °C (140 °F) durante dos semanas. Éstas se compararon con la misma resina sin un catalizador de estaño, apreciando inmediatamente el aspecto visual tras la introducción de la especie de estaño y tras la exposición al calor. Los resultados se presentan en la siguiente Tabla 2.

15

Tabla 2

Resina	Catalizador	Aspecto	
		Inicial	2 semanas / 60 °C (140 °F)
Ejemplo D	Óxido de dioctilestaño	Sin cambios	Sedimentación muy fina
Ejemplo 7 *	Óxido de dibutilestaño	Fina sedimentación de color blanco	Sedimentación esponjosa de color blanco de ¼ "
Ejemplo 8 *	Óxido de trioctilestaño	Sin cambios	Separación de un aceite de color amarillo
Ejemplo G **	Ninguno	Sin cambios	Sin cambios

* Ejemplos comparativos
** Control

20 Los ejemplos de la anterior Tabla 1 demuestran que las composiciones de recubrimiento electrodeponibles que contienen resinas preparadas con óxido de dioctilestaño (DOTO; Ejemplos 2, 3 y 4) se curan tan bien como una composición de recubrimiento que contiene un catalizador de estaño que debe ser molido independientemente con objeto de que sea activo. Estas composiciones también muestran una respuesta de curación muy superior a una composición preparada mediante la adición directa del DOTO a la composición.

25

Adicionalmente, en la Tabla 2 se demuestra que las resinas elaboradas con DOTO (Ejemplo D) son más estables que las resinas que contienen catalizadores de estaño líquidos, que se hidrolizan en compuestos de estaño inactivos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso, comprendiendo dicha fase resinosa:

- 5 (a) una resina que contiene un grupo salino catiónico que contiene hidrógeno activo; y
 (b) un agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado con un agente de bloqueo que comprende uno o más 1,2- glicoles

10 con lo cual la composición de recubrimiento electrodepositable comprende un catalizador de organoestaño para efectuar la curación entre la resina (a) y el agente de curación (b), en donde dicho catalizador es un compuesto de dialquilestaño que tiene la siguiente estructura (I):



15 donde R_1 y R_2 son iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente, en donde la suma de los átomos de carbono de R_1 y R_2 es mayor de 8, estando presente dicho catalizador en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad suficiente para efectuar la curación de la composición electrodepositable a una temperatura a o por debajo de 340 °F (171,1 °C).

20 2. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que al menos uno de R_1 y R_2 representa un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene al menos 4 átomos de carbono, con la condición de que al menos uno de R_1 y R_2 represente un grupo hidrocarbonado monovalente que tenga más de 4 átomos de carbono.

25 3. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que al menos una porción del catalizador está dispersada en uno o en ambos de la resina (a) y el agente de curación (b) antes de la dispersión de la fase resinosa en el medio acuoso.

30 4. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que al menos una porción del catalizador está dispersada en el medio acuoso antes de la dispersión de la fase resinosa en el medio acuoso.

35 5. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que el catalizador está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad suficiente para efectuar la curación de la composición de recubrimiento a o por debajo de una temperatura de 320 °F (160 °C).

6. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que la resina (a) comprende hidrógenos activos derivados de grupos hidroxilo reactivos y/o de grupos amina primaria.

40 7. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 6, en la que al menos una porción de los grupos hidroxilo comprende grupos hidroxilo fenólicos.

8. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 6, en la que la resina (a) es el producto de la reacción de un poliepóxido y de un diglicidil éter de un fenol polihídrico.

45 9. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que al menos una porción de los hidrógenos activos presentes en la resina (a) comprende grupos amina primaria derivados de la reacción de un compuesto que contiene cetimina y un material que contiene un grupo epoxi.

50 10. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que el 1,2-glicol comprende un 1,2-glicol C_3 a C_6 .

55 11. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que el agente de curación (b) comprende un agente de bloqueo seleccionado de entre al menos uno de 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-pentanodiol y 1,2-hexanodiol.

12. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que la resina (a) comprende grupos hidroxilo reactivos y/o grupos amina primaria.

60 13. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 12, en la que al menos una porción de los grupos hidroxilo reactivos comprenden grupos hidroxilo fenólicos.

14. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que el catalizador es sustancialmente no volátil a una temperatura a o por debajo de 340 °F (171,1 °C).

15. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que al menos uno de R₁ y R₂ representa un grupo hidrocarbonado monovalente que tiene 8 o más átomos de carbono.

5 16. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que el catalizador comprende óxido de dioctilestaño.

10 17. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que el catalizador está presente en la composición de recubrimiento en una cantidad que varía desde el 0,1 hasta el 5,0 por ciento en peso de estaño basado en el peso de los sólidos de resina totales presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable.

18. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, que está exenta de compuestos que contengan plomo.

15 19. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente al menos uno de un compuesto de bismuto, un compuesto de circonio y un compuesto de cinc.

20. Un método para la preparación de una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende una fase resinosa dispersa en un medio acuoso, comprendiendo dicha fase resinosa:

- 20 (a) una resina que contiene un grupo salino catiónico que contiene hidrógeno activo;
 (b) un agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado con un agente de bloqueo que comprende uno o más 1,2-glicoles; y
 (c) un catalizador de organoestaño para efectuar la curación de la resina (a) y el agente de curación (b),

25 comprendiendo dicho método las etapas de

- (1) preparar la resina (a) a partir de una mezcla de los componentes reactivos;
 (2) preparar el agente de curación de poliisocianato al menos parcialmente bloqueado (b) por separado con respecto a la resina (a) mediante la reacción del poliisocianato con un agente de bloqueo;
 30 (3) mezclar la resina (a) y el agente de curación (b) para formar una mezcla resinosa;
 (4) mezclar el ácido orgánico y/o inorgánico con la mezcla resinosa para formar una mezcla acidificada; y
 (5) dispersar la mezcla acidificada de (4) en un medio acuoso, en donde

35 el catalizador de organoestaño (c) es incorporado en la mezcla de componentes reactivos durante la preparación de la resina (a) en la etapa (1),
 en donde el catalizador (c) es un compuesto de dialquilestaño que tiene la siguiente estructura (I):



40 en la que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente un grupo hidrocarbonado monovalente en el que la suma de los átomos de carbono de R₁ y R₂ es mayor de 8,
 estando presente dicho catalizador en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad suficiente para efectuar la curación de la composición electrodepositable a una temperatura a o por debajo de 340 °F
 45 (171,1 °C).

21. El método de la reivindicación 20, en el que el catalizador (c) está definido como en cualquiera de las reivindicaciones 2, 16 y 17.

50 22. El método de la reivindicación 20, en el que la resina (a) se prepara en la etapa (1) mediante la reacción de un poliepóxido, un material que contiene un grupo polihidroxilo, al menos una porción del cual comprende grupos hidroxilo fenólicos, y un formador de un grupo salino catiónico seleccionado de entre el grupo que consiste en aminas y cetiminas.

55 23. El método de la reivindicación 20, en el que el agente de curación (b) se prepara en la etapa (2) mediante la reacción de un poliisocianato con un agente de bloqueo que comprende un 1,2-glicol C₃ a C₆.

60 24. El método de la reivindicación 22, en el que los hidrógenos activos presentes en la resina (a) derivan de grupos hidroxilo reactivos, al menos una porción de los cuales comprende grupos hidroxilo fenólicos, y/o de grupos amina primaria derivados de la reacción de un compuesto que contiene cetimina y materiales que contienen un grupo epoxi.

25. Un método de electrorrecubrimiento de un sustrato conductor que sirve como cátodo en un circuito eléctrico que comprende dicho cátodo y un ánodo, en donde dichos cátodo y ánodo están sumergidos en una composición acuosa de electrorrecubrimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-19, comprendiendo dicho

método hacer pasar una corriente eléctrica entre dichos cátodo y ánodo para provocar la deposición de la composición de electrorrecubrimiento sobre el sustrato en forma de una película sustancialmente continua.