

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 005**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2013** **E 13755158 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** **EP 2752467**

54 Título: **Método para preparar una composición de resina de emulsión para revestimiento por electrodeposición catiónica**

30 Prioridad:

28.02.2012 JP 2012041893

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

03.10.2016

73 Titular/es:

**NIPPON PAINT AUTOMOTIVE COATINGS CO., LTD. (100.0%)
2-14-1, Shodai-Ohtani
Hirakata-shi, Osaka 573-1153, JP**

72 Inventor/es:

**NAKAZAWA, NORIYUKI;
HARADA, MASAHIKO y
ABE, YOTARO**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 585 005 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 para preparar una composición de resina de emulsión para revestimiento por electrodeposición catiónica

5 **[Campo técnico]**

La presente invención se refiere a un nuevo método para preparar una composición de resina de emulsión para pintura para electrodeposición catiónica.

10 **[Técnica anterior]**

La composición de pintura líquida se clasifica en dos tipos: La composición de pintura de tipo de disolvente orgánico y la composición de pintura acuosa. La composición de pintura acuosa generalmente se explica que tiene una carga ambiental menor en comparación con la composición de pintura de tipo disolvente orgánico, debido a que contiene disolvente orgánico en una cantidad pequeña. Sin embargo, incluso en el caso de la composición de pintura acuosa, el disolvente orgánico se usa en muchos casos con el fin de controlar la viscosidad en la preparación de una resina de formación de película o resina de agente de curado o en la preparación de pintura, o para facilitar el trabajo de preparación de pinturas. Si el disolvente orgánico empleado en la preparación de la composición de pintura acuosa también se emite al medio ambiente, el disolvente orgánico también es una carga para el medio ambiente y, por lo tanto, no se prefiere.

Por ejemplo, en caso de preparar una composición de pintura para electrodeposición catiónica que sea una de composición de pintura acuosa, ha sido esencial que el disolvente orgánico para la dilución del mismo se formule a la hora de preparar la emulsión de resina epoxi catiónica. El disolvente orgánico se añade para reducir la viscosidad del componente de resina y para mejorar la manejabilidad, tanto en la mezcla al preparar una emulsión como en la transferencia de un barniz. Como disolvente orgánico para la dilución, preferentemente se usan metilisobutilcetona (en adelante denominado "MIBK") y/o xileno. Esto es porque MIBK y xileno tienen compatibilidad con la resina epoxi catiónica y no reaccionan con un grupo epoxi al preparar resina epoxi catiónica. La presencia de una gran cantidad de MIBK y xileno para diluir en la composición de pintura para electrodeposición afecta gravemente a la estabilidad de la pintura y a la potencia de penetración en el electrorevestimiento. En consecuencia, el disolvente orgánico se elimina, por lo general, en una etapa de desolvatación, que es una etapa de preparación de resina de emulsión. La retirada del disolvente requiere su tiempo a la hora de preparar la resina de emulsión y el uso del disolvente que no es necesario en una pintura final aumenta los costes de preparación de la composición de pintura para electrodeposición.

Por ejemplo, el documento JP 2004-307774 A (bibliografía de patentes 1) da a conocer un proceso para producir una pintura de electrodeposición catiónica a partir de una composición de resina para pintura catiónica que comprende una resina básica, un agente de curado, un aditivo y un disolvente orgánico, donde (1) la aditivo se formula en dispersión acuosa y desolvatación y (2) después de un tratamiento de neutralización, se añade agua desionizada y la presión se reduce, de modo que tanto la etapa de dispersión de agua como la etapa de desolvatación se llevan a cabo de forma simultánea (véase la reivindicación 1). No obstante, el proceso de la bibliografía de patentes 1 no se prefiere, en vista de la reducción de COV (compuestos orgánicos volátiles), porque en el proceso de la bibliografía de patentes 1 se usa una gran cantidad de disolvente orgánico. La etapa de desolvatación también es necesaria para retirar el disolvente orgánico y el proceso de la bibliografía de patentes 1 no conduce a la reducción del tiempo de producción de la pintura y a la eliminación del equipo de producción.

Otro enfoque para reducir el disolvente orgánico y para mejorar la manejabilidad mediante la reducción de la viscosidad de los componentes de la resina incluye, por ejemplo, un medio donde la operación de mezcla se lleva a cabo a una temperatura elevada de 100 °C o más. Es general que un componente de resina reduce su viscosidad a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, una resina epoxi y un agente de curado de los componentes de la resina generalmente tienen reactividad entre sí a una cierta temperatura y reacción de inicio. Como resultado de la reacción, un peso molecular de los componentes de la resina aumenta y una viscosidad de la composición aumenta negativamente, lo que deteriora la suavidad de la película de revestimiento resultante. En consecuencia, el enfoque de aumentar la temperatura y disminuir la viscosidad no se aplica directamente a una preparación de una pintura termoendurecible.

El documento JP 2009-138126 A (bibliografía de patentes 2) da a conocer un método para preparar una composición de pintura de electrodeposición catiónica que comprende: la primera etapa de emulsión de una resina epoxi modificada con amina (a), un agente termoestable (b) y un monómero acrílico (c) para formar una preemulsión, la segunda etapa de adición de un iniciador de la polimerización a la preemulsión y polimerización del monómero acrílico (c) para obtener una emulsión que contiene resina acrílica, y la tercera etapa de mezcla de la emulsión obtenida en la segunda etapa con una pasta de dispersión del pigmento para preparar la composición de revestimiento de electrodeposición catiónica (véase la reivindicación 1 y otras porciones de la bibliografía de patentes 2). La bibliografía de patentes 2 da a conocer en los párrafos que el método ciertamente puede hacer posible equilibrar la función derivada del componente de resina acrílica en el revestimiento electrodepositado catiónicamente y puede cortar con eficacia una cantidad de compuesto orgánico volátil en la preparación de la

composición de pintura de electrodeposición catiónica. En la invención de la bibliografía de patentes 2, el monómero acrílico se emulsiona para formar una preemulsión, pero la presente invención no forma preemulsión.

[Lista de citas]

5

[Bibliografía de patentes]

[PTL 1] JP 2004-307774 A

[PTL 2] JP 2009-138126 A

10

[Sumario de la invención]

[Problema de la técnica]

15 La presente invención es proporcionar un método para preparar una composición de resina de emulsión para una pintura de electrodeposición catiónica, que preparan una composición de pintura de electrodeposición catiónica con reducción del tiempo para la desolvatación o eliminación de la etapa de desolvatación.

[Solución al problema]

20

En consecuencia, la presente invención proporciona un método para preparar una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica, que comprende una resina catiónica y un agente de curado de isocianato bloqueado, comprendiendo el método las etapas de:

25

(1) una etapa de mezclar agua y la resina catiónica de mezcla para formar una emulsión A/Ac,

(2) una etapa de mezclar el agente de curado de isocianato bloqueado y la emulsión A/Ac para formar una emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado,

(3) una etapa de mezclar agua y la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado para formar una emulsión de Ac/A, a través de un punto de inversión de fase de emulsión de A/Ac a emulsión de Ac/A,

30

donde la resina catiónica comprende una resina epoxi catiónica, y un contenido de sólidos en masa $X_{A/Ac}$ (%) de la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado y un contenido de sólidos en masa X_{tra} (%) en el punto de inversión de fase de la emulsión de A/Ac a la emulsión Ac/A satisfacen una relación de $X_{A/Ac} - X_{tra} > 3 \%$.

35

En el método anterior, cuando el agente de curado de isocianato bloqueado se compone de un agente de curado de isocianato de bloqueo (b1) que tiene una temperatura de disociación de no menos de 230 °C y un agente de curado de isocianato de bloqueo (b2) que tiene una temperatura de disociación de menos de 230 °C, se prefiere que la etapa (1) consista en mezclar el agua, la resina catiónica y una parte o la totalidad del agente de curado de isocianato de bloqueo (b1) para formar una emulsión de A/Ac, y la etapa (2) consiste en mezclar la emulsión de A/Ac obtenida, el agente de curado de isocianato de bloqueo (b2) y el resto del agente de curado de isocianato de bloqueo (b1), si existe, para formar una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado.

40

En el método anterior, también se prefiere que la resina epoxi catiónica tiene un peso molecular promedio en número de 800 a 5.000.

45

De acuerdo con la presente invención, se prefiere que la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida en la etapa (2) contenga metilisobutilcetona y xileno en una cantidad de no más de 8 % en masa, preferiblemente no más de 4 % en masa, más preferiblemente no más de 3 % en masa, basado en el contenido total de sólidos de resina de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado.

50

En la presente invención, también se prefiere que un contenido de sólidos por masa $X_{A/Ac}$ (%) de la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado que contiene el agente y un contenido de sólidos en masa X_{tra} (%) en el punto de inversión de fase de la emulsión de A/Ac a la emulsión Ac/A cumpla la siguiente desigualdad:

55

$$X_{A/Ac} - X_{tra} > 8 \%$$

[Efectos ventajosos de la invención]

60

En el método convencional para preparar una emulsión que contiene una resina catiónica para una composición de pintura de electrodeposición catiónica, una etapa de adición de disolventes orgánicos específicos (es decir, MIBK y xileno) para reducir la viscosidad y para mejorar la manejabilidad es esencial. En la presente invención, por otra parte, se caracteriza como uno de los métodos ingeniosos de preparar una emulsión de A/Ac usando una resina catiónica y, después, se mezcla con un agente de curado de isocianato bloqueado, seguido de inversión de la fase a emulsión de Ac/A W que después se convierte en una pintura de electrodeposición catiónica. En la presente invención, es posible manipular la resina catiónica a una temperatura elevada de más de 100 °C, porque se añade el

65

agente de curado de isocianato bloqueado y se mezcla después de la preparación de una emulsión de A/Ac. De acuerdo con ello, una adición de MIBK y xileno no es tan necesaria y una cantidad de ellos se reduciría significativamente. Incluso si la cantidad de MIBK y xileno es muy pequeña, se puede obtener una emulsión estable usando una temperatura tan elevada, sin dañar la manejabilidad. Además, puede ser posible que, incluso si no se añaden MIBK y xileno y no se realiza una etapa de desolvatación, se puede preparar una emulsión estable. De acuerdo con la presente invención, la carga ambiental derivada del disolvente orgánico a la hora de preparar la pintura de electrodeposición catiónica se reduce significativamente. El método de la presente invención también es eficaz en la reducción de emisiones de CO₂.

En la preparación de la composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica en la presente invención, se prefiere que la manipulación se pueda cambiar mediante una temperatura de disociación de un agente de curado de isocianato bloqueado. Por ejemplo, si la temperatura de disociación del agente de curado de isocianato bloqueado es de 230 °C o más, el agente de curado se puede añadir en la etapa (1) de preparación de la emulsión de A/Ac. Sin embargo, si la temperatura de disociación del agente de curado de isocianato bloqueado es de menos de 230 °C, se añade el agente de curado en la etapa (2) de formación de la emulsión de A/Ac que contiene agente de curado. Este método inhibe la reacción de curado innecesaria y no reduce la estabilidad de la emulsión y la suavidad de la película de revestimiento formada por la pintura de electrodeposición. El método de la presente invención también logra la eliminación de etapas o la reducción del período de preparación, y reduce la carga ambiental.

[Breve descripción de las figuras]

[Fig. 1]

La Fig. 1 es un dibujo de explicación que indica brevemente el método de preparación de la presente invención.

[Fig. 2]

La Fig. 2 es un gráfico que muestra el cambio de la viscosidad sobre la base de concentración de sólidos en masa, en la preparación de una composición de resina de emulsión para una pintura de electrodeposición catiónica.

[Fig. 3]

La Fig. 3 es un gráfico que muestra la tasa de cambio de la viscosidad sobre la base de concentración de sólidos en masa, en la preparación de una composición de resina de emulsión para una pintura de electrodeposición catiónica.

[Descripción de las realizaciones]

El método de la presente invención se refiere a un método para preparar una composición de resina de emulsión para una composición de pintura de electrodeposición catiónica, que comprende una resina catiónica y un agente de curado de isocianato bloqueado. El método comprende las etapas siguientes:

(1) una etapa de mezclar agua y la resina catiónica de mezcla para formar una emulsión A/Ac,

(2) una etapa de mezclar el agente de curado de isocianato bloqueado y la emulsión A/Ac para formar una emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado,

(3) una etapa de mezclar agua y la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado para formar una emulsión de Ac/A, a través de un punto de inversión de fase de emulsión de A/Ac a emulsión de Ac/A.

Cada componente empleado en el método de preparación anterior se explica a continuación.

Resina catiónica

La resina catiónica utilizada en la presente invención comprende una resina epoxi catiónica que tiene un grupo hidroxilo. La resina catiónica puede incluir también una resina acrílica catiónica que tiene un grupo hidroxilo.

Resina epoxi catiónica

La resina epoxi catiónica puede ser cualquier resina epoxi modificada con amina, que se emplea en una composición de pintura de electrodeposición, que incluye una resina epoxi catiónica (por ejemplo, las divulgadas en el documento JP Kokoku Publications Sho 54-4978 y Sho 56-34186) y una resina epoxi disponible comercialmente modificada con amina.

Por ejemplo, la resina epoxi catiónica es una resina epoxi modificada con amina que se obtiene mediante la modificación de una resina que tiene un grupo oxirano con un compuesto que contiene un grupo amino. La resina epoxi modificada con amina se obtiene mediante reacción de un grupo oxirano de una resina de reactivo con un compuesto que contiene un grupo amino, tal como una amina primaria, amina secundaria, amina terciaria y/o una sal del mismo para abrir el anillo. Los ejemplos representativos de la resina reactante incluyen resina epoxi de tipo

éter de polifenolpoliglicídilo, es decir, un producto de reacción de compuesto de fenol policíclico (por ejemplo, bisfenol A, bisfenol F, bisfenol S, fenol novolac, cresol novolac) con epíclorhidrina. Los ejemplos de las otras resinas reactantes son resina epoxi modificada con resina de xileno, resina de epoxi modificada con polipropilenglicol, una resina epoxi que tiene anillo de oxazolidona como se describe en el documento JP H05-306327 A y similares. La resina epoxi también puede ser una que se obtiene mediante la reacción de un compuesto de diisocianato o un compuesto de bisuretano (obtenido mediante el bloqueo de un grupo NCO de un compuesto de diisocianato con un alcohol inferior, tal como metanol, etanol y similares) con epíclorhidrina.

La resina reactante también puede ser de cadena extendida mediante poliol de poliéster bifuncional, poliol poliéter, bisfenol o ácido carboxílico dibásico y similares, antes de la reacción de abertura de anillo de un anillo de oxirano por un compuesto que contiene un grupo amino.

La resina reactante puede modificarse adicionalmente en una parte de los grupos oxirano mediante un compuesto monohidroxi, tales como 2-etilhexanol, nonilfenol, éter mono-2-etilhexílico de etilenglicol, éter mono-n-butílico de etilenglicol, mono-2-etilhexílico de propilenglicol y similares, antes de la reacción de abertura del anillo de oxirano por el compuesto que contiene un grupo amino. Esta modificación se lleva a cabo generalmente para controlar el peso molecular o el equivalente amina y para mejorar la capacidad de flujo de calor. Además, la modificación puede llevarse a cabo utilizando un ácido monobásico, tal como ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido enantoico, ácido caprílico, ácido octílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y similares.

El compuesto que contiene el grupo amino para grupos oxirano de abertura de anillo, que se utiliza para la introducción de un grupo amino, incluye amina primaria, amina secundaria o amina terciaria y/o una sal de las mismas, tales como butilamina, octilamina, dietilamina, dibutilamina, metilbutilamina, monoetanolamina, dietanolamina, N-metiletanolamina, N-etiletanolamina, trietilamina, N, N-dimetilbencilamina, N, N-dimiletanolamina y similares. El compuesto que contiene el grupo amino también se puede bloquear con una cetimina y los ejemplos de los compuestos que contienen el grupo amino bloqueado con cetimina son una amina secundaria que contiene un grupo amino primario bloqueado con cetimina (por ejemplo aminoetiletanolamina metilisobutilcetimina), dicetimina de dietiltriaina y similares. Se necesita el compuesto que contiene un grupo amino para utilizar una cantidad equivalente con el grupo oxirano, con el fin de abrir el anillo de todos los grupos oxirano.

La resina epoxi catiónica anterior tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en número de 800 a 5.000. Los pesos moleculares promedio en número de menos de 800 pueden deteriorar las propiedades físicas de resistencia al disolvente y resistencia a la corrosión en una película de revestimiento curada y electrodepositada obtenida a partir de la pintura de electrodeposición resultante. Los de más de 5.000 pueden deteriorar la manejabilidad en la dispersión emulsionante de la resina resultante. Los pesos moleculares altos también pueden reducir la capacidad de flujo en el endurecimiento térmico, debido a la alta viscosidad, y deteriorar el aspecto del revestimiento. Se prefiere que la resina epoxi catiónica tenga un peso molecular promedio en número de 1.000 a 3.000.

El peso molecular promedio en número usado en el presente documento se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) y se calcula en términos del patrón de poliestireno.

La resina epoxi catiónica tiene, preferiblemente, un valor de hidroxilo de 50 a 250 mg de KOH/g en el contenido de sólidos de la resina. Si los valores de hidroxilo son de menos de 50 mg de KOH/g en el contenido de sólidos de la resina, la capacidad de curado en la película de revestimiento curada resultante se deterioraría. Por otra parte, si los valores de hidroxilo son de más de 250 mg KOH/g, un gran número de grupos hidroxilo permanecería en la película de revestimiento curada resultante y se deterioraría la resistencia al agua en la película de revestimiento resultante.

La resina epoxi catiónica tiene, preferiblemente, un valor de amina de 40 a 150 mg de KOH/g en el contenido de sólidos de la resina. Si los valores de amina son de menos de 40 mg KOH/g en el contenido de sólidos de la resina, la preparación de la emulsión o dispersión en medio acuoso después de la acidificación sería mala. Si los valores de amina son de más de 150 mg KOH/g, un gran número de grupos amina permanecería en la película de revestimiento curada resultante y se deterioraría la resistencia al agua en la película de revestimiento resultante.

Resina acrílica catiónica

La resina catiónica de la presente invención puede contener una resina acrílica catiónica si es necesario. La resina acrílica catiónica se puede preparar mediante copolimerización radical de un monómero que contiene grupos hidroxilo, un monómero que contiene grupos glicídilo y otro monómero copolimerizable para obtener un copolímero, que después se hace reaccionar con un compuesto que contiene un grupo amino.

La resina acrílica catiónica anterior tiene, preferiblemente, un peso molecular promedio en número de 1.500 a 7.000. Los pesos moleculares promedio en número de menos de 1.500 pueden deteriorar las propiedades físicas, tales como la resistencia al disolvente y similares, en la película de revestimiento curada y electrodepositada resultante. Los de más de 7.000 pueden reducir la capacidad de flujo al calentar y curar y pueden deteriorar el aspecto de la

película de revestimiento curada.

Agente de curado de isocianato bloqueado

- 5 El agente de curado de isocianato bloqueado es un componente que reacciona con el grupo hidroxilo de la resina catiónica que se va a curar, al calentar y curar la película de revestimiento electrodepositada de la composición de pintura de electrodeposición catiónica. El agente de curado de isocianato bloqueado no se limita al mismo, sino que incluye un compuesto de poliisocianato bloqueado con un agente bloqueante.
- 10 El término "poliisocianato" es un compuesto que tiene al menos dos grupos isocianato en una molécula. El poliisocianato incluye poliisocianato alifático, alicíclico, aromático o aromático-alifático.

Los ejemplos de los compuestos de poliisocianato son:

- 15 un diisocianato aromático o poliisocianato aromático, tal como diisocianato de tolieno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de p-fenileno, poliisocianato de polimetileno-polifenilo, diisocianato de naftaleno y similares;
un diisocianato alifático que tiene de 3 a 12 átomos de carbono, tales como diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de 2,2,4-trimetilhexanometileno, diisocianato de lisina y similares;
- 20 un diisocianato alicíclico que tiene 5 a 18 átomos de carbono, tales como diisocianato de 1,4-ciclohexano (CDI), diisocianato de isofozona (IPDI), diisocianato de 4,4'-dicrolohexilmetano (MDI hidrogenado), diisocianato de metilciclohexano, dicrolohexil-4,4'-diisocianato de isopropilideno y 1,3-diisocianato (XDI hidrogenado), TDI hidrogenado, 2,5- o 2,6-bis(isocianatometil)-biciclo[2,2,1]heptano (también denominado diisocianato de norbornano) y similares;
- 25 un diisocianato alifático que tiene un anillo aromático, tal como diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI) y similares;
un compuesto modificado de los mismos (compuesto uretanizado, compuesto de carbodiimida, compuesto de uretodiona, compuesto de uretonimina, biuret y/o compuesto modificado de isocianurato); y similares.

- 30 El compuesto de poliisocianato se puede utilizar únicamente o en combinación de los mismos. Especialmente, una mezcla de diisocianato de difenilmetano (MDI) y poliisocianato de polimetileno-polifenilo se denomina MDI bruto. El MDI bruto está disponible comercialmente como Sumidur 44V10, Sumidur 44V20, Sumidur 44V40 (Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.); RM-200, RM-200S, MR-400 (Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.); y similares.

- 35 Un aducto o un prepolímero que se obtiene mediante reacción de poliisocianato con un alcohol polihídrico (por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, hexano triol etc.) en una relación de NCO/OH de 2 o más también se puede utilizar como agente de curado de isocianato bloqueado.

- 40 El agente de curado de isocianato bloqueado se prepara mediante el bloqueo del poliisocianato mencionado anteriormente con un agente de bloqueo. El agente de bloqueo es un compuesto que se hace reaccionar mediante adición a un grupo isocianato, para formar un aducto que es estable a temperatura ambiente y que se disocia para reproducir el grupo isocianato al calentar a una temperatura de más de una temperatura de disociación.

- 45 El agente de bloqueo empleado para preparar el agente de curado de isocianato bloqueado incluye, por ejemplo, un agente de bloqueo de tipo lactama, tales como ε-caprolactama, δ-valerolactama, γ-butirolactama y β-propiolactama; un agente de bloqueo de tipo éter monoalquílico de etilenglicol, tal como éter monometílico de etilenglicol, éter monoetilico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter mono-2-etil-hexílico de etilenglicol y similares; un agente de bloqueo de tipo éter monoalquílico de propilenglicol, tales como éter monometílico de propilenglicol, éter monoetilico de propilenglicol y similares; un agente de bloqueo de tipo éter monoalquílico de dietilenglicol, tales como éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol y similares; un agente de bloqueo de tipo fenol, tal como fenol, cresol, xilenol, clorofenol, etilfenol y similares; un agente de bloqueo de tipo metileno activo, tal como etilacetoacetato de etilo, acetilacetona y similares; un agente de bloqueo de tipo alcohol, tal como metanol, etanol, propanol, butanol, alcohol amílico, alcohol bencílico, glicolato de metilo, glicolato de butilo, alcohol de diacetona, lactato de metilo, lactato de etilo, 2-etil-hexanol y similares; un agente de bloqueo de tipo glicol, tal como etilenglicol, propilenglicol y similares; un agente de bloqueo de tipo oxima, tal como formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, metiletil cetoxima, diacetil monoxima, ciclohexanoxima y similares; un agente de bloqueo de tipo mercaptano, tal como butil mercaptano, hexilmercaptano, t-butilmercaptano, tiofenol, metiltiofenol, etiltiofenol y similares; un agente de bloqueo de tipo amida, tal como acetamida, benzamida y similares; un agente de bloqueo de tipo imida, tal como succinimida, maleimida y similares; un agente de bloqueo de tipo imidazol, tal como imidazol, 2-etilimidazol y similares; un agente de bloqueo de tipo pirazol; un agente de bloqueo de tipo triazol; y similares.

El agente de bloqueo empleado para preparar el agente de curado de isocianato bloqueado se utiliza generalmente en una cantidad equivalente con un grupo isocianato del compuesto poliisocianato.

- 65 En la presente invención, el agente de curado de isocianato bloqueado que tiene una temperatura de disociación de menos de 230 °C incluye un compuesto de poliisocianato aromático, alifático o alicíclico bloqueado con uno o más

compuestos seleccionados del grupo que consiste en agente de bloqueo de tipo oxima y agente de bloqueo de tipo pirazol; un compuesto de poliisocianato aromático bloqueado con uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en agente de bloqueo de tipo lactama, agente de bloqueo de tipo propilenglicol y agente de bloqueo de tipo fenol; y similares.

5 El agente de curado de isocianato bloqueado que tiene una temperatura de disociación de no menos de 230 °C incluye un compuesto de poliisocianato aromático, alifático o alicíclico bloqueado con uno o más agentes de bloqueo seleccionados del grupo que consiste en agente de bloqueo de tipo éter monoalquílico de etilenglicol, agente de bloqueo de tipo éter monoalquílico de propilenglicol, agente de bloqueo de tipo éter monoalquílico de dietilenglicol; 10 un compuesto de poliisocianato alifático o alicíclico con uno o más agentes de bloqueo seleccionados del grupo que consiste en agente de bloqueo de tipo lactama, agente de bloqueo de tipo propilenglicol y agente de bloqueo de tipo fenol; y similares.

15 El agente de curado de isocianato bloqueado mencionado anteriormente tiene una temperatura de curado adecuada en concreto de 100 a 180 °C) para el método de preparación de la presente invención y, por lo tanto, se emplea preferiblemente en la presente invención.

20 La temperatura de disociación del agente de curado de isocianato bloqueado de la presente invención puede determinarse mediante un analizador termogravimétrico. En concreto, la temperatura de disociación se obtiene pesando una masa inicial de un agente de curado de isocianato bloqueado y, después, determinando una pérdida de masa a aproximadamente la temperatura de disociación a la que se disocia el agente de bloqueo. Por ejemplo, la temperatura de disociación se puede determinar, en general, como punto de intersección donde una línea de masa inicial se cruza con una línea de una masa que disminuye de forma lineal. El analizador termogravimétrico incluye TG/DTA220 disponible en Seiko Instruments Incorporated.

25 La temperatura de disociación obtenida anteriormente generalmente es mayor que la que en realidad se produce en el proceso de curado, porque la determinación se lleva a cabo en ausencia tanto del catalizador como de la resina epoxi catiónica que sustituye al agente de bloqueo. Sin embargo, la temperatura puede ser una temperatura de disociación inherente.

30 Una temperatura de disociación del agente de curado de isocianato bloqueado es importante para la presente invención. En el caso en que el agente de curado de isocianato bloqueado tiene una temperatura de disociación de no menos de 230 °C, el agente de curado de isocianato bloqueado puede formularse en la etapa de preparación (1) de la emulsión de A/Ac o la etapa de preparación (2) de la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado, o 35 ambas. En caso de que el agente de curado de isocianato bloqueado tiene una temperatura de disociación de menos de 230 °C, se desea que el agente de curado se formule en la etapa de preparación (2) de la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado. Esto se debe a que la adición del agente de curado de isocianato bloqueado con una temperatura de disociación de menos de 230 °C en la etapa (1) iniciaría innecesariamente la reacción de curado de la resina epoxi catiónica y aumentaría la viscosidad de la pintura que deteriora el aspecto de la película de revestimiento depositada resultante.

40 En la presente invención, se prefiere que la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida en la etapa (2) contenga un total de metilisobutilcetona (MIBK) y xileno en una cantidad de no más de 8 % en masa, preferiblemente no más de 4 % en masa, más preferiblemente no más de 3 % en masa, basado en el contenido total de sólidos de resina de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado. El poco contenido de MIBK y xileno, como se ha mencionado anteriormente, reduce una cantidad de COV (compuesto orgánico volátil) y reduce la carga ambiental. También reduce un tiempo de una etapa de desolvatación en la preparación de la composición de resina de emulsión catiónica para la pintura de electrodeposición catiónica. En particular, si el contenido de MIBK y xileno no es superior al 3 % en masa, la propia etapa de desolvatación por sí se puede 50 eliminar.

Preparación de composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica

55 En la presente invención, el método para preparar una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica, que comprende una resina catiónica y un agente de curado de isocianato bloqueado, comprendiendo el método las etapas de:

- (1) una etapa de mezclar agua y la resina catiónica de mezcla para formar una emulsión A/Ac,
- (2) una etapa de mezclar el agente de curado de isocianato bloqueado y la emulsión A/Ac para formar una 60 emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado,
- (3) una etapa de mezclar agua y la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado para formar una emulsión de Ac/A, a través de un punto de inversión de fase de emulsión de A/Ac a emulsión de Ac/A.

65 La Fig. 1 muestra un dibujo general que explica el método de preparación de la composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica. Como se explica en la figura 1, la resina catiónica se mezcla con agua para formar la emulsión de A/Ac donde el agua se dispersa como dispersoide en medio de dispersión que es aceite

(resina catiónica). Después, el agente de curado de isocianato bloqueado se mezcla en el mismo. El agente de curado de isocianato bloqueado es un compuesto hidrófobo y se compatibiliza con la resina catiónica de fase oleosa. A continuación, se añade agua para invertir la fase de la emulsión a una emulsión de A/A.

5 Etapa de preparación (1) de la emulsión de A/Ac

En primer lugar, la resina catiónica mencionado anteriormente se mezcla con agua para formar una emulsión de A/Ac. Antes de la mezcla, se prefiere que la resina catiónica se caliente a de 100 a 180 °C para reducir la viscosidad. La viscosidad de la resina catiónica se puede reducir, preferentemente, hasta 10.000 mPa*s o menos, preferiblemente 6.000 mPa*s o menos. La reducción de la viscosidad de la resina catiónica por calentamiento en ausencia de agente de curado de isocianato bloqueado mantiene una manejabilidad fácil y reduce una diferencia de la viscosidad con agua y se mezcla o dispersa fácilmente, preparando de este modo una emulsión de A/Ac estable.

En la etapa (1), en el caso donde el agente de curado de isocianato bloqueado contiene tanto un agente de curado de isocianato bloqueado (b1) con una temperatura de disociación de no menos de 230 °C y un agente de curado de isocianato bloqueado (b2) con una temperatura de disociación de menos de 230 °C, se prefiere añadir una porción o todo el agente de curado de isocianato bloqueado (b1) con una temperatura de disociación de no menos de 230 °C y mezclar para reducir la viscosidad. Dado que el agente de curado de isocianato bloqueado tiene, en general, una viscosidad más baja que la de la resina catiónica, la mezcla del agente de curado con la resina catiónica reduce la viscosidad y no necesita reducción de la viscosidad por calentamiento. El agente de curado de isocianato bloqueado (b) tiene una temperatura de disociación tal alta que la reacción de curado innecesaria no se produce a medida que la temperatura de calentamiento en la etapa (1) es de 100 a 180 °C. Si se emplea el agente de curado de isocianato bloqueado (b2) con una temperatura de disociación de menos de 230 °C, se prefiere que, dado que el agente de curado (b2) iniciaría una reacción de curado en la etapa (1), el agente de curado (b2) no se mezcla en la etapa (1).

El agua que se va a mezclar incluye agua pura, agua destilada, agua de intercambio iónico, agua desionizada o similares. Una cantidad de agua en la etapa (1) está, preferiblemente, dentro del intervalo de 10 a 100 partes en masa, basado en las 100 partes en masa de la resina catiónica.

En la etapa (1), generalmente se añade una cantidad adecuada de ácido para dispersar eficazmente el agua en la resina catiónica. El ácido que se va a añadir incluye, por ejemplo, un ácido inorgánico, tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido hipofosfórico y similares; un ácido orgánico, tal como ácido fórmico, ácido acético (incluyendo anhídrido acético o ácido acético glacial), ácido láctico, ácido sulfámico, ácido acetúrico y similares. Una cantidad de ácido que debe añadirse puede estar, preferentemente, en el intervalo de 10 a 50 miligramos de un equivalente de ácido, más preferiblemente de 15 a 45, basado en 100 g de un contenido de sólidos de la resina catiónica.

Una emulsión de A/Ac donde el agua se dispersa en la resina catiónica se obtiene de acuerdo con la etapa (1). En la etapa (1), el dispersoide es agua que tiene mayor calor específico y se dispersa en el componente de resina que es fase oleosa como medio disperso. Una temperatura de la emulsión de A/Ac resultante se puede reducir a menos de 80 °C. Por lo tanto, una temperatura de la emulsión de A/Ac también se puede reducir, antes de añadir el agente de curado de isocianato bloqueado (b2) con una temperatura de disociación inferior. Por consiguiente, en la siguiente etapa (2), la reacción entre la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado se inhibe cuando se añade el agente de curado de isocianato bloqueado (b2) y se mezcla.

45 Etapa de preparación (2) de la emulsión de A/Ac que contiene agente de curado

A continuación, la emulsión de A/Ac obtenida en la etapa (1) se mezcla con el agente de curado de isocianato bloqueado. Cuando el agente de curado de isocianato bloqueado contiene tanto el agente de curado de isocianato bloqueado d(b1) como el agente de curado de isocianato bloqueado (b2), el agente de curado de isocianato bloqueado (b1) que queda en la etapa (1) y todo el agente de curado de isocianato bloqueado (b2) se añaden en la etapa (2). En la etapa (2), una temperatura de toda la solución se mantiene a una temperatura de menos de 80 °C y la reacción innecesaria entre la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado se inhibe de forma eficaz. Por consiguiente, una limitación de la temperatura de disociación del agente de curado de isocianato bloqueado no es necesaria.

En la etapa (2), el agente de curado de isocianato bloqueado es hidrofóbico y es compatible con la resina catiónica de la fase oleosa como medio disperso. De acuerdo con la etapa (2), una cantidad de disolvente orgánico es muy pequeña y una temperatura que no es elevada a una temperatura a la cual se hacen reaccionar la resina catiónica y el agente de curado para curar, de modo que se forma una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado estable. Cabe señalar que una cantidad total de MIBK y xileno es la misma con una cantidad total de MIBK y xileno contenida en la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado.

Una proporción de mezcla de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado está dentro del intervalo de 90/10 a 40/60, preferiblemente de 85 a 15 a 45/55, más preferiblemente de 80/20 a 50/50 en una relación de la cantidad de resina catiónica/agente de curado de isocianato bloqueado basado en el contenido de sólidos en masa. Si una cantidad de agente de curado de isocianato bloqueado es mayor que el intervalo anterior, la

estabilidad de la emulsión de Ac/A resultante obtenida en la etapa (3) SIGUIENTE se deterioraría debido a la alta hidrofobicidad del agente de curado de isocianato bloqueado. i es menor que el intervalo anterior, la pintura de electrodeposición resultante puede tener poca capacidad de curado.

5 Etapa de preparación (3) de la emulsión de Ac/A

En la etapa (3), la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenido en la etapa (2) se mezcla con agua para aumentar el contenido de agua en la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado. El aumento del contenido de agua de la emulsión de A/Ac conduciría a una inversión de fase para obtener una emulsión de Ac/A.

10 En la presente memoria, un punto de inversión de fase desde la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado a la emulsión de Ac/A se denomina "punto de inversión de fase". El punto de inversión de fase es un punto en el medio disperso (es decir, la fase continua) se cambia desde el componente de resina de la fase oleosa al agua de la fase acuosa. En el punto de inversión de fase de la presente invención, el agua de intercambio iónico de 25 °C se añade gota a gota a la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado de 25 °C y se extiende sobre la emulsión de A/Ac, de modo que enturbia y se disuelve lentamente en la emulsión. El punto de inversión de fase se puede obtener cuantitativamente midiendo la viscosidad de la emulsión. Cuando la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado se mezcla con agua, una viscosidad se mide continuamente cada 0,5 a 1,0 % mediante la concentración de sólidos en masa de la emulsión. Cuando una tasa de cambio de la viscosidad es menor que 300 mPa·s /% basado en la concentración de sólidos en masa, el punto se determina como el punto de inversión de fase. La viscosidad puede determinarse mediante viscosímetro de tipo B a 25 °C utilizando un número de rotor 1 a 5 a 10 rpm.

25 En el método de preparación de la presente invención, cuando una concentración de sólidos en masa de la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida en la etapa (2) se define como $X_{A/Ac}$ (%) y una concentración de sólidos en masa en el punto de inversión de fase desde la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado a la emulsión de Ac/A se define como X_{tra} (%), la $X_{A/Ac}$ (%) y X_{tra} (%) satisfacen una relación de $X_{A/Ac} - X_{tra} > 3$ %.

30 Si $X_{A/Ac}$ (%) y X_{tra} (%) satisfacen la relación mencionada anteriormente, la emulsión de Ac/A tendría estabilidad de almacenamiento y tendría un tamaño de partícula adecuado para la preparación de la composición de pintura de electrodeposición catiónica. Se prefiere que la $X_{W/O}$ (%) y la X_{tra} (%) satisfagan una relación de $X_{W/O} - X_{tra} > 8$ %. Un límite superior de $X_{A/Ac} - X_{tra}$ puede ser, preferiblemente, del 50 % en vista de la viscosidad y, más preferiblemente, del 40 %.

35 El punto de inversión de fase está prácticamente regido por las materias primas empleadas en la presente invención y sería mismo que el que se obtiene mediante la mezcla de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado en la condición de la resina y emulsionándola, como se lleva a cabo mediante un método convencional. En consecuencia, como X_{tra} se predice de forma preliminar, $X_{A/Ac}$ debe controlarse para que satisfaga $X_{A/Ac} - X_{tra} > 3$ %.

40 En concreto, una concentración de sólidos en masa de la emulsión de A/Ac se calcula a partir de una cantidad del agente de curado de isocianato bloqueado que se va a añadir, de manera que la relación de $X_{A/Ac} - X_{tra}$ satisfaga el intervalo anterior. A continuación, una cantidad de agua se calcula a partir de la concentración de sólidos obtenida en masa de emulsión de A/Ac.

45 También se prefiere que la $X_{A/Ac}$ esté dentro del intervalo de 35 a 85 %. Si $X_{A/Ac}$ es mayor que 85 %, una cantidad de agua sería demasiado pequeña y una temperatura no se disminuye tanto, de modo que se puede iniciar una reacción entre la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado. Si $X_{A/Ac}$ es menor que 35 %, una cantidad de agua sería demasiado y no se formaría suficiente fase continua de la fase oleosa, de modo que la compatibilidad entre la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado se deterioraría. Esto también hace que el tamaño de partícula de las partículas de la emulsión sea más grande y disminuya la estabilidad durante el almacenamiento de la resina de emulsión. Es más preferente que la $X_{A/Ac}$ esté dentro del intervalo de 35 a 80 %.

55 Si la resina catiónica está en emulsión de Ac/A cuando se añade el agente de curado de isocianato bloqueado a la emulsión, el agente de curado de isocianato bloqueado precipita inmediatamente y no se obtiene una emulsión.

60 En el método de preparación anterior se obtiene una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica en forma de emulsión de Ac/A. La emulsión de Ac/A tiene, preferiblemente, un tamaño promedio de partícula de no más de 100 nm, más preferiblemente de no más de 90 nm. Los tamaños de partícula de más de 100 nm pueden deteriorar la estabilidad durante el almacenamiento de la emulsión. En la presente memoria descriptiva, la expresión "tamaño promedio de partícula" de la emulsión es una mediana del tamaño de partícula en términos de volumen. La determinación del "tamaño promedio de partícula" se puede realizar mediante un método de dispersión de luz dinámica utilizando un Microtrac UPA-150 (un analizador del tamaño de partícula) disponible en Nikkiso Co., Ltd. con una determinación y un cálculo empleando un índice de refracción del disolvente (agua) de 65 1,33 y un índice de refracción de la composición de resina de 1,59.

La composición de resina de emulsión obtenida de este modo anteriormente se usa, preferiblemente, para la preparación de la pintura de electrodeposición catiónica. En el método de preparación de la presente invención, se puede realizar un proceso adicional para la desolvatación para la eliminación de MIBK y xileno que están presentes en la composición de resina de emulsión, después de la obtención de la emulsión de A/Ac en la etapa (3). Sin embargo, es importante que la etapa de desolvatación pueda no ser necesaria o pueda reducirse con el tiempo, a la vista de los requisitos de reducción del tiempo de todo el proceso y la reducción de la carga ambiental. Con el fin de hacerlo, es esencialmente necesario controlar un contenido total de MIBK y xileno en la emulsión de A/Ac que contiene agente de curado, basado en el contenido total de sólidos de la resina de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado contenido en la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida en la etapa (2).

Preparación de composición de pintura de electrodeposición catiónica

Una composición de pintura de electrodeposición catiónica se prepara adecuadamente empleando la composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica que se obtiene por el método de preparación mencionado anteriormente de la presente invención. La composición de pintura de electrodeposición catiónica es una composición de pintura acuosa que comprende una resina catiónica, un agente de curado de isocianato bloqueado, así como, si es necesario, un pigmento y un aditivo. La composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica, obtenida en el método de preparación anterior de la presente invención, se utiliza generalmente como resina aglutinante para la preparación de una composición de pintura de electrodeposición catiónica.

Pigmento

El pigmento utilizado para la composición de pintura de electrodeposición catiónica de la presente invención puede ser uno cualquiera que se ha utilizado para la pintura. Los ejemplos de los pigmentos que se van a emplear están el pigmento de color, tal como blanco de titanio, negro de carbono y óxido de hierro rojo; pigmento de carga, tal como caolín, talco, silicato de aluminio, carbonato de calcio, mica y arcilla; pigmento resistente a la corrosión, tal como fosfato de hierro, fosfato de aluminio, fosfato de calcio, tripolifosfato de aluminio, fosfomolibdato de aluminio y fosfomolibdato de cinc aluminio; y similares.

Se prefiere que el pigmento se mezcle de forma preliminar con una resina de dispersión de pigmento en un medio acuoso en una concentración elevada para formar una pasta que después se mezcla en una composición de pintura de electrodeposición catiónica. Esto es porque el pigmento está generalmente en forma de polvo y es difícil de dispersar uniformemente en la composición de pintura de electrodeposición en un contenido muy bajo. La pasta generalmente se denomina "pasta de dispersión del pigmento".

La pasta de dispersión de pigmento se prepara dispersando el pigmento en la resina de dispersión de pigmento junto con un medio acuoso. La resina de dispersión de pigmento puede ser un tensioactivo de bajo peso molecular catiónico o no iónico, o un polímero catiónico (por ejemplo, una resina epoxi modificada que tiene un grupo amino primario, un grupo amino secundario, un grupo amino terciario, un grupo amonio cuaternario y/o un grupo de sulfonio terciario). El medio acuoso incluye agua de intercambio iónico, agua que contiene una pequeña cantidad de alcohol; o similares.

La pasta de dispersión de pigmento contiene generalmente de 5 a 40 partes en masa de una resina de dispersión de pigmento basado en 100 partes en masa de un pigmento. La pasta de dispersión de pigmento puede prepararse generalmente mediante la mezcla de una resina de dispersión de pigmento y un pigmento y, después, dispersándolos usando un aparato de dispersión, tal como un molino de bolas, un molino de molienda por arena o similares, para dar lugar a que el pigmento en la mezcla tenga un tamaño de partícula deseado y uniforme.

El pigmento puede estar contenido, preferiblemente, en una cantidad de 1 a 50 partes en masa, basado en 100 partes en masa de contenido de sólidos de la resina en la composición de pintura de electrodeposición catiónica. Las cantidades de menos de una parte en masa deteriorarían las propiedades de barrera del oxígeno, el agua o iones en la película de revestimiento electrodepositada curada resultante y reducirían la resistencia a la corrosión. Los de más de 50 partes en masa contienen gran cantidad de pigmento y reducirían la capacidad de flujo cuando se calientan para curar, de modo que se produce un mal aspecto de la película de revestimiento.

Otros componentes

La composición de pintura de electrodeposición catiónica puede contener un catalizador para disociar el agente de bloqueo en el agente de curado de isocianato bloqueado, además de los componentes mencionados anteriormente. El catalizador incluye un catalizador de estaño, tal como dilaurato de dibutilestaño, óxido de dibutilestaño u óxido de dioctilestaño; una amina, tal como N-metilmorfolina; una sal metálica, tal como una sal metálica de estroncio, cobalto, cobre, bismuto; o similar. El catalizador puede estar contenido, preferiblemente, en una cantidad de 0,1 a 6 partes en masa, basado en 100 partes en masa de una cantidad total de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado en la composición de pintura de electrodeposición catiónica. La composición de pintura de

electrodeposición catiónica también puede contener un aditivo que es conocido en la técnica en el campo de la pintura, tales como plastificante, tensioactivo, agente de suavizado de la superficie, antioxidante, absorbente de luz ultravioleta o similares.

- 5 La composición de pintura de electrodeposición catiónica se puede preparar mediante la mezcla de una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición como se obtuvo anteriormente, una pasta de dispersión de pigmento, un aditivo y similares. En la presente invención, la composición de resina de emulsión para pintura de electrodeposición como se ha obtenido anteriormente se puede añadir a la composición de pintura de electrodeposición catiónica y formar, ya sea con una cantidad muy pequeña de MIBK y xileno que se formulan para reducir la viscosidad y para mejorar la manejabilidad, o sin ellos. En consecuencia, la presente invención tiene las ventajas de que una cantidad de MIBK y xileno para diluir la solución se hace menor e incluso se elimina, y que se reduce el tiempo de la etapa de desolvatación de los mismos o incluso se elimina. Esto hace que una cantidad de adición de MIBK y xileno reduzca de forma significativa la adición de los mismos y, en algún caso, incluso la omita. En el método de preparación de la presente invención, la manejabilidad de la preparación se mantiene bien para obtener una emulsión estable, incluso si MIBK y xileno se añaden en cantidad muy pequeña o no se añaden.

Revestimiento por electrodeposición y preparación de la película de revestimiento electrodepositada curada

- 20 Un artículo que se va a electrorevestir se sumerge en la composición de pintura de electrodeposición catiónica obtenida de este modo y, a continuación, se electrodeposita para formar una película de revestimiento electrodepositada. Después, se calienta la película de revestimiento electrodepositado que se va a curar para formar una película de revestimiento electrodepositada curada.

- 25 El artículo que se va electrorevestir puede ser cualquier artículo que sea un sustrato electrorevestible que tenga conductividad eléctrica. El sustrato incluye, por ejemplo, un material metálico (por ejemplo, hierro, acero, cobre, aluminio, magnesio, estaño, cinc y aleaciones de los mismos), plancha de hierro, plancha de acero, plancha de aluminio y una plancha tratada en su superficie (tal como tratamiento químico utilizando fosfato, sal de circonio y similares), así como un artículo moldeado de los mismos.

- 30 El revestimiento por electrodeposición puede llevarse a cabo mediante la aplicación de una tensión de 50 a 450 voltios entre un artículo que se va a revestir como cátodo y un ánodo. Las tensiones aplicadas de menos de 450 voltios no proporcionan suficiente revestimiento de electrodeposición. Las de más de 450 voltios pueden destruir la película revestida y proporcionar un aspecto deficiente. El revestimiento por electrodeposición generalmente puede llevarse a cabo a una temperatura de 10 a 45 °C.

- 35 El método de revestimiento por electrodeposición puede comprender una etapa de inmersión de un artículo que se va a revestir en una composición de pintura de revestimiento por electrodeposición y una etapa de aplicación de una tensión entre un ánodo y un cátodo de un artículo que va a revestirse para depositar una película de revestimiento electrodepositada sin curar. Un tiempo de aplicación de la tensión puede ser de 2 a 4 minutos, aunque varía sobre la base de una condición de revestimiento por electrodeposición.

Una película de revestimiento electrodepositada puede tener, preferentemente, un espesor de 5 a 25 µm. Los espesores de menos de 5 µm no proporcionan buena resistencia a la corrosión.

- 45 El artículo revestido de este modo como se ha mencionado anteriormente se aclara después con agua, si es necesario, y se cura a una temperatura de 120 a 260 °C durante de 10 a 30 minutos para obtener una película de revestimiento electrodepositada curada.

Ejemplos

- 50 La presente invención se explicará con más detalle mediante los siguientes ejemplos que, sin embargo, no se interpretan hasta sus detalles. En los ejemplos, "parte" y "%" se basan generalmente en la masa, a menos que se indique lo contrario.

55 Ejemplo de producción 1 Producción de resina epoxi modificada con amina (resina catiónica) (A)

- Se preparó un matraz equipado con un agitador, un condensador, una entrada para gas nitrógeno, un termómetro y un embudo de goteo. A continuación, se añadieron al matraz 440 partes en masa de una resina epoxi que tiene un equivalente de epoxi de 188, obtenido mediante la síntesis a partir de bisfenol A y epíclorhidrina (disponible en Dow Chemical Company como "DER331J"), 5 partes en masa de metanol, 75 partes en masa de un aducto de bisfenol A con 6 moles de óxido de etileno (disponible en Sanyo Chemical Industries, Co., Ltd. como BPE-60) y 0,01 partes en masa de dilaurato de dibutilestaño y se añadieron al mismo 60 partes en masa de diisocianato de difenilmetano gota a gota con agitación. La reacción comenzó a partir de la temperatura ambiente y se calentó exotérmicamente a 60 °C. La reacción se continuó durante otros 30 minutos y, después, reacción se continuó a una temperatura de 60 a 65 °C hasta que una absorción de grupo isocianato en el espectro de IR desapareció.

A continuación, se añadió a la misma 1 parte en masa de dimetilbencilamina para reaccionar a 130 °C hasta que un equivalente de epoxi alcanzó 263, al tiempo que el subproducto metanol se eliminó mediante destilación usando un decantador. Un espectrómetro de infrarrojos mostró una absorción de un grupo carbonilo de un anillo de oxazolidona en 1.750^{-1} . Después, se añadieron 135 partes en masa de bisfenol A y 50 partes en masa de ácido 2-etilhexanoico al recipiente de reacción y se hicieron reaccionar a 140 °C. La reacción se continuó hasta que un equivalente de epoxi alcanzó a 1.118.

A continuación, se enfrió y se añadieron 40 partes en masa

de N-metiletanolamina y 44 partes en masa de un producto quetiminado de aminoetiletanolamina (81 % en masa en una solución de MIBK) y se hizo reaccionar a 160 °C durante 2 horas para obtener una resina epoxi modificada con amina (A) que tiene una concentración de sólidos del 99 % en masa. La resina epoxi modificada con amina (A) tenía un peso molecular promedio en número de 1.800,

15 Ejemplo de producción 2 Producción de UNA resina epoxi modificada con amina (resina catiónica) (B)

Se preparó un matraz equipado con un agitador, un condensador, una entrada para gas nitrógeno, un termómetro y un embudo de goteo. A continuación, se añadieron al matraz de reacción 440 partes en masa de una resina epoxi que tiene un equivalente de epoxi de 188, obtenido mediante la síntesis a partir de bisfenol A y epíclorhidrina (disponible en Dow Chemical Company como "DER331J"), 176 partes en masa de bisfenol A, 47 partes en masa de ácido 2-etilhexano y 1 parte en masa de dimetilbencilamina y se hicieron reaccionar a 140 °C hasta que se alcanzó un equivalente de epoxi de 1.420.

A continuación, se enfrió y se añadieron 28 partes en masa de N-metiletanolamina y 22 partes en masa de un producto quetiminado de aminoetiletanolamina (81 % en masa en una solución de MIBK) y se hizo reaccionar a 160 °C durante 2 horas para obtener una resina epoxi modificada con amina (B) que tiene una concentración de sólidos del 99 % en masa. La resina epoxi modificada con amina (B) tenía un peso molecular promedio en número de 1.800.

30 Ejemplo de producción 3 Producción de agente de curado de isocianato bloqueado (b1-1)

Un recipiente de reacción se cargó con 1.350 partes en masa de MDI bruto (disponible en Sumitomo Bayer Urethane Co., como Sumijule 44V20 que tiene un contenido de isocianato (contenido de NCO) de 31 %) y 277 partes en masa de MIBK, y se calentó a 80 °C, al que se añadieron 2,5 partes en masa de dilaurato de dibutilestaño. En el recipiente, gota a gota se añadió una solución de 226 partes en masa de ϵ -caprolactama en 944 partes en masa de cellosolve de butilo durante 2 horas a 80 °C y después se mantuvo a 100 °C durante 4 horas, tras lo cual el espectro IR mostró que había desaparecido una absorción del grupo isocianato. Un agente de curado de isocianato bloqueado (b1-1) con una concentración de sólidos del 90 % en masa se obtuvo como se ha mencionado anteriormente. El agente de curado de isocianato bloqueado (b1-1) tenía una temperatura de disociación de 255 °C.

40 Ejemplo de producción 4 Producción de agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1)

Un recipiente de reacción se cargó con 222 partes en masa de diisocianato de hexametileno y 70 partes en masa de MIBK, y se calentó a 50 °C, al cual se añadieron 0,2 partes en masa de laurato de dibutilestaño. En el recipiente, gota a gota se añadieron 186 partes en masa de metiletil cetoxima y 224 partes en masa de trimetilolpropano durante 2 horas a 50 °C en protección con nitrógeno seco con agitación. La temperatura de reacción se mantuvo a 80 °C con enfriamiento opcional, y continuó hasta que el espectro IR mostró que una absorción de grupo isocianato había desaparecido. Después de enfriar, se obtuvo un agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1) con una concentración de sólidos del 90 % en masa. El agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1) tenía una temperatura de disociación de 200 °C.

50 Ejemplo de producción 5 Producción de agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2)

Un recipiente de reacción se cargó con 1.350 partes en masa de MDI bruto y se calentó a 120 °C, al cual se añadieron 2,5 partes en masa de dilaurato de dibutilestaño. En el recipiente, gota a gota se añadió una solución de 226 partes en masa de ϵ -caprolactama en 944 partes en masa de cellosolve de butilo durante 2 horas a 120 °C y después se mantuvo a 120 °C durante 4 horas, tras lo cual el espectro IR mostró que había desaparecido una absorción del grupo isocianato. Un agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2) con una concentración de sólidos del 99 % en masa se obtuvo como se ha mencionado anteriormente. El agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2) tenía una temperatura de disociación de 255 °C.

60 Ejemplo de producción 6 Producción de agente de curado de isocianato bloqueado (b2-2)

Un recipiente de reacción se cargó con 222 partes en masa de diisocianato de hexametileno bruto y se calentó a 120 °C, al cual se añadieron 0,2 partes en masa de laurato de dibutilestaño. En el recipiente, gota a gota se añadieron 186 partes en masa de metiletil cetoxima y 224 partes en masa de trimetilolpropano durante 2 horas a 120 °C en protección con nitrógeno seco con agitación. La temperatura de reacción se mantuvo a 120 °C con

enfriamiento opcional, y continuó hasta que el espectro IR mostró que una absorción de grupo isocianato había desaparecido. Después de enfriar, se obtuvo un agente de curado de isocianato bloqueado (b2-2)) con una concentración de sólidos del 99 % en masa. El agente de curado de isocianato bloqueado (b2-2) tenía una temperatura de disociación de 200 °C.

5

Ejemplo de producción 7 Producción de resina de dispersión de pigmento

Un recipiente de reacción equipado con un agitador, un condensador, una entrada para gas nitrógeno y un termómetro se cargó con 222,0 partes en masa de diisocianato de isofozona (en adelante mencionado como "IPDI"), y después se diluyó con 39,1 partes en masa de MIBK, al cual se añadieron 0,2 partes en masa de dilaurato de dibutilestano. Después de calentar a 50 °C, gota a gota se añadieron 131,5 partes en masa de 2-etilhexanol durante 2 horas con agitación con protección de nitrógeno seco. Una temperatura de reacción se mantuvo a 50 °C con enfriamiento opcional. Después, se obtuvo IPDI semibloqueado con 2-etilhexanol (contenido de sólidos del 90,0 % en masa).

10

15

Otro recipiente de reacción se cargó con 87,2 partes en masa de dimetiletanolamina, 117,6 partes en masa de solución acuosa de ácido láctico al 75 % y 39,2 partes en masa de éter mono-n-butílico de etilenglicol en orden y se mezclaron a una temperatura de 65 °C durante aproximadamente 30 minutos para obtener un agente de cuaternización.

20

A continuación, otro recipiente de reacción se cargó con 710,0 partes en masa de EPON 829 (una resina epoxi de tipo bisfenol con un equivalente epoxi de 193 a 203, disponible en Shell Chemical Co., Ltd.) y 289,6 partes en masa de bisfenol A y se calentó a 150-160 °C con protección de nitrógeno, de modo que se produjo una reacción exotérmica. La reacción se continuó a de 150 a 160 °C durante aproximadamente una hora y después se enfrió a 120 °C, a la que se añadieron 498,8 partes en masa del IPDI semibloqueado con 2-etilhexanol preparado como solución de MIBK.

25

La mezcla de reacción se mantuvo a de 110 a 120 °C durante aproximadamente una hora y después se añadieron a la misma 463,4 partes en masa de éter mono-n-butílico de etilenglicol. La mezcla se enfrió a de 85 a 95 °C y se homogeneizó, a la que se añadieron 196,7 partes en masa del agente de cuaternización obtenido anteriormente. La mezcla de reacción se mantuvo a de 85 a 95 °C hasta que se mostró un índice de acidez de 1 y se añadieron 964 partes en masa de agua desionizada para formar una resina de dispersión de pigmento que tiene una sal de amonio cuaternario (contenido de sólidos de 50 % en masa).

30

Ejemplo de producción 8 Producción de resina de dispersión de pigmento

Un molino de molienda con arena, se cargó con 120 partes en masa de la resina de dispersión de pigmento obtenida en el Ejemplo de Producción 7, 2,0 partes en masa de negro de carbón, 100,0 partes en masa de caolín, 80,0 partes en masa de dióxido de titanio, 18,0 partes en masa de fosfomolibdato de aluminio y 221,7 partes en masa de agua de intercambio iónico y se dispersa hasta obtener un tamaño de partícula de 10 µm o menos, para obtener una pasta de dispersión del pigmento (contenido de sólidos de 48 % en masa).

40

Ejemplo de producción comparativo 1 Producción de resina epoxi modificada con amina (C)

Se preparó un matraz equipado con un agitador, un condensador, una entrada para gas nitrógeno, un termómetro y un embudo de goteo. A continuación, se añadieron al matraz 440 partes en masa de una resina epoxi que tiene un equivalente de epoxi de 188, obtenido mediante la síntesis a partir de bisfenol A y epíclorhidrina (disponible en Dow Chemical Company como "DER331J"), 59 partes en masa de MIBK, 5 partes en masa de metanol, 75 partes en masa de un aducto de bisfenol A con 6 moles de óxido de etileno (disponible en Sanyo Chemical Industries, Co., Ltd. como BPE-60) y 0,01 partes en masa de dilaurato de dibutilestano y se añadieron al mismo 60 partes en masa de diisocianato de difenilmetano gota a gota con agitación. La reacción comenzó a partir de la temperatura ambiente y se produjo exotermia a 60 °C. La reacción se continuó durante otros 30 minutos y, después, reacción se continuó a una temperatura de 60 a 65 °C hasta que una absorción de grupo isocianato en el espectro de IR desapareció.

45

50

A continuación, se añadió a la misma 1 parte en masa de dimetilbencilamina para reaccionar a 130 °C hasta que un equivalente de epoxi alcanzó 263, al tiempo que el subproducto metanol se eliminó mediante destilación usando un decantador. Un espectrómetro de infrarrojos mostró una absorción de un grupo carbonilo de un anillo de oxazolidona en 1.750^{-1} . Después, se añadieron 135 partes en masa de bisfenol A y 50 partes en masa de ácido 2-etilhexanoico al recipiente de reacción y se hicieron reaccionar a 120 °C. La reacción se continuó hasta que un equivalente de epoxi alcanzó a 1.118.

55

60

A continuación se añadieron 100 partes en masa de MIBK, 40 partes en masa de N-metiletanolamina y 44 partes en masa de un producto quetiminado de aminoetiletanolamina (81 % en masa en una solución de MIBK) y se hicieron reaccionar a 110 °C durante 2 horas para obtener una resina epoxi modificada con amina (C) que tiene un contenido de sólidos de 83 % en masa. La resina epoxi modificada con amina (C) tenía un peso molecular promedio en número de 1.900.

65

Ejemplo 1

Preparación de composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica

5 La resina epoxi modificada con amina (A) obtenida en el Ejemplo de Producción 1 se controló por temperatura a fin de obtener una viscosidad de 6.000 mPa · s y una temperatura era 150 °C. A continuación, se mantuvo durante 30 minutos y no se modificó una viscosidad de 6.000 mPa · s. Otro recipiente se cargó con 602 partes en masa de agua de intercambio iónico y una determinada cantidad de ácido acético glacial, la cantidad correspondiente a la de un miligramo equivalente de ácido por 100 partes en masa del contenido sólido de la resina epoxi modificada con amina
10 era 35, donde se añadieron 900 partes en masa de la resina epoxi modificada con amina (A) con agitación para obtener una emulsión de A/Ac. El agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 4 se añadió en una cantidad que cumpla con 70/30 (partes en masa del contenido de sólidos) de una relación del contenido de sólidos en masa de la resina epoxi modificada con amina/ agente de curado y se mezcló hasta que la mezcla se uniformizó, para obtener una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado. La emulsión
15 que contiene agente de curado resultante tenía una concentración de sólidos $X_{A/Ac}$ de 65 % en masa, a la cual se controló una temperatura de la emulsión hasta 80 °C. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 6 % en masa, basado en el contenido total de resina de la resina epoxi modificada con amina (A) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1).

20 A la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida se añadió/agua de intercambio iónico lentamente para diluir, de modo que la inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a 47 % ($X_{tra} = 47 \%$) de la concentración de sólidos en masa (punto de inversión de fase). Después se añadió lentamente agua de intercambio iónico adicional para diluir hasta que un contenido de sólidos en masa alcanzó a 36 % en masa. A continuación, se sometió a una etapa de desolvatación donde se retiró la MIBK a una presión reducida. Se diluyó
25 con agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para pintura de electrodeposición catiónica que tiene 36 % en masa de concentración de sólidos. Se tardó 45 minutos en retirar la MIBK. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 80 nm.

30 En el Ejemplo 1, el punto de inversión de fase de la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se determinó midiendo una viscosidad de la emulsión. Una viscosidad de la emulsión se midió de forma continua cada 1,0 % cuando se diluyó la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado con agua de intercambio iónico. A continuación, se determinó una relación de cambio a partir de los valores de la viscosidad de la emulsión y un punto para llegar a 300 mPa·s /% se hizo un punto de inversión de fase. La viscosidad se determinó a 25 °C a 10 rpm, utilizando un viscosímetro del tipo B.

35 Las figuras 2 y 3 son gráficos que muestran la viscosidad y su relación de cambio en la preparación de la composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica. Cuando la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado se diluyó con agua, primero aumentó la viscosidad, pero después, de repente, se produjo una disminución junto con un incremento del contenido de sólidos en masa desde un determinado punto y
40 se redujo el cambio de la viscosidad. Cuando una relación del cambio de la viscosidad alcanzó el 47 % en masa de la concentración de sólidos, una viscosidad alcanzó los 300 mPa·s/ %, que se convirtió en el punto de inversión de fase.

45 Un tamaño de partícula de la emulsión resultante se determinó mediante el cálculo de la mediana del tamaño de partícula en términos de conversión de volumen, empleando Microtrack UPA-150 (determinación de la distribución del tamaño de partícula mediante dispersión de luz, disponible en Nikkiso Co., Ltd.).

50 Preparación de la composición de pintura de electrodeposición catiónica y la película de revestimiento electrodepositada curada

Una composición de pintura de electrodeposición catiónica se obtuvo mezclando 375 partes en masa de la composición de resina de emulsión, obtenida anteriormente, para la pintura de electrodeposición, 135 partes en masa de la pasta de dispersión de pigmento obtenida en el Ejemplo de Producción 8 y 490 partes en masa de agua de intercambio iónico. La composición de pintura de electrodeposición catiónica tenía un contenido de sólidos del 20
55 % en masa.

Un panel de acero tratado con fosfato de cinc (un panel de acero (JIS G 3134 SPCC) tratado con Surfline SD-5000 disponible en Nippon Paint Co., Ltd.) se sumergió como un cátodo en la composición de pintura de electrodeposición catiónica y se sometió a electrorevestimiento a una temperatura del baño de 28 °C y a una tensión aplicada de 200 V durante 180 segundos. El panel revestido resultante se aclaró con agua y se curó a 160 °C durante 25 minutos, seguido de enfriamiento por aire, para obtener una película de revestimiento electrodepositada curada que tenía un espesor de 15 µm sobre el panel de acero.

Ejemplo 2

65 El ejemplo 1 se llevó a cabo generalmente para formar una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado, con la

excepción de que una cantidad de agua de intercambio iónico usada en la preparación de la emulsión A/Ac se cambió a 955 partes en masa. La emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado resultante tenía un contenido de sólidos ($A_{A/Ac}$) de 55 % en masa. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 6 % en masa, según el contenido de sólidos en la resina de resina epoxi modificada con amina (A) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1).

5 A la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida se añadió/agua de intercambio iónico lentamente y la inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a un contenido de sólidos del 45 % en masa ($X_{tra} = 45 \%$). Adicionalmente se añadió a la misma agua de intercambio iónico lentamente para diluirla hasta un contenido de sólidos del 36 % en masa. Después, se retiró la MIBK a una presión reducida y se ajustó una
10 concentración de sólidos mediante agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición que tiene una concentración de sólidos del 36 % en masa. La retirada de MIBK duró 45 minutos. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 78 nm.

15 Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo 3

20 El ejemplo 1 se llevó a cabo generalmente para formar una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado, con la excepción de que una cantidad de agua de intercambio iónico usada en la preparación de la emulsión A/Ac se cambió a 1,184 partes en masa. La emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado resultante tenía una concentración de sólidos ($A_{A/Ac}$) de 50 % en masa. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 6 % en masa, según
25 el contenido de sólidos en la resina de resina epoxi modificada con amina (A) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1).

A la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida se añadió/agua de intercambio iónico lentamente y la inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a una concentración de sólidos del 46 % en masa ($X_{tra} = 46 \%$). Adicionalmente se añadió a la misma agua de intercambio iónico lentamente para diluirla hasta un contenido de sólidos del 36 % en masa. Después, se retiró la MIBK a una presión reducida y se
30 ajustó una concentración de sólidos mediante agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición que tiene una concentración de sólidos del 36 % en masa. La retirada de MIBK duró 45 minutos. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 95 nm.

35 Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo 4

40 El ejemplo 1 se realizó, generalmente, para formar una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado, con la excepción de que se usó la resina epoxi modificada por amina (B) obtenida en el ejemplo de producción 2 en lugar de la resina epoxi modificada con amina (A) obtenida en el ejemplo de producción 1. La emulsión de A/Ac que
45 contiene agente de curado resultante tenía una concentración de sólidos ($A_{A/Ac}$) del 65 % en masa. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 6 % en masa según el contenido de sólidos de la resina de la resina epoxi modificada por amina (B) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1).

A la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida se añadió/agua de intercambio iónico lentamente y la inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a una concentración de sólidos del 47 % en masa ($X_{tra} = 47 \%$). Adicionalmente se añadió a la misma agua de intercambio iónico lentamente para diluirla hasta un contenido de sólidos del 36 % en masa. Después, se retiró la MIBK a una presión reducida y se
50 ajustó una concentración de sólidos mediante agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición que tiene una concentración de sólidos del 36 % en masa. La retirada de MIBK duró 45 minutos. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 77 nm.

55 Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo 5

60 El ejemplo 1 se realizó, generalmente, para formar una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado, con la excepción de que se usó el agente de curado de isocianato bloqueado (b1-1) obtenido en el ejemplo de producción 4 y que una cantidad de agua de intercambio iónico en la preparación de la emulsión de A/Ac se cambió a 517
65 partes en masa. La emulsión de A/Ac que contiene agente de curado resultante tenía una concentración de sólidos ($A_{A/Ac}$) del 65 % en masa. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 6 % en masa según el contenido de sólidos de

la resina de la resina epoxi modificada por amina (A) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b1-1).

A la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida se añadió/agua de intercambio iónico lentamente y la inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a una concentración de sólidos del 48 % en masa ($X_{tra} = 48 \%$). Adicionalmente se añadió a la misma agua de intercambio iónico lentamente para diluirla hasta un contenido de sólidos del 36 % en masa. Después, se retiró la MIBK a una presión reducida y se ajustó una concentración de sólidos mediante agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición que tiene una concentración de sólidos del 36 % en masa. La retirada de MIBK duró 45 minutos. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 84 nm.

Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo 6

El agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2) obtenido en el Ejemplo de Producción 5 se añadió a la resina epoxi modificada con amina (B) obtenida en el Ejemplo de Producción 2 en una relación de contenido de sólidos en masa de 70/15 (resina epoxi/agente de curado) y se mezcló hasta que se uniformizó, para obtener una resina catiónica que contiene isocianato bloqueado. Su viscosidad se ajustó mediante calentamiento a 6.000 mPa · s a una temperatura de 140 °C. Se mantuvo durante 30 minutos, pero la viscosidad de 6.000 mPa · s no modificó. Otro recipiente de reacción se cargó con 602 partes en masa de agua de intercambio iónico y un ácido acético glacial en una cantidad tal que un miligramo equivalente de ácido por 100 partes en masa de un contenido de sólidos de una resina epoxi modificada de amina era 35. Al recipiente de reacción se añadieron 900 partes en masa de la resina catiónica que contiene isocianato bloqueado que se compone de la resina epoxi modificada con amina (B) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2) que se mantuvo a 140 °C con agitación, para obtener una emulsión de A/Ac. El agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 4 se añadió a la emulsión de A/Ac en una cantidad tal que una relación del contenido de sólidos en masa de la resina epoxi modificada con amina/ agente de curado es de 70/15 y se mezcló hasta que se uniformizó, para obtener una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado. La emulsión de A/Ac que contiene agente de curado resultante tenía una concentración de sólidos ($X_{A/Ac}$) de 65 % en masa, La emulsión de A/Ac que contiene agente de curado se controló hasta 80 °C. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 4 % en masa, basado en el contenido de sólidos de la resina de la resina epoxi modificada con amina (B) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2) y (b2-1). Cabe señalar que una relación del contenido de sólidos en masa de la resina epoxi modificada con amina/agente de curado fue 70/30 en masa.

A la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida se añadió/agua de intercambio iónico lentamente y la inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a una concentración de sólidos del 49 % en masa ($X_{tra} = 49 \%$). Adicionalmente se añadió a la misma agua de intercambio iónico lentamente para diluirla hasta una concentración de sólidos del 36 % en masa. Después, se retiró la MIBK a una presión reducida y se ajustó una concentración de sólidos mediante agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición que tiene una concentración de sólidos del 36 % en masa. La retirada de MIBK duró 10 minutos. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 80 nm.

Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo 7

Una viscosidad de la resina epoxi modificada con amina (B) obtenida en el Ejemplo de Producción 2 se controló mediante calentamiento a 6.000 mPa · s, donde la temperatura era 150 °C. Se mantuvo durante 30 minutos, pero la viscosidad de 6.000 mPa · s no se modificó. Otro recipiente de reacción se cargó con 602 partes en masa de agua de intercambio iónico y ácido acético glacial en una cantidad tal que un miligramo equivalente de ácido por 100 partes en masa de un contenido de sólidos de una resina epoxi modificada con amina era 35. Al recipiente de reacción se añadieron 900 partes en masa de la resina epoxi modificada con amina (B) con agitación para obtener una emulsión de A/Ac. La resina epoxi modificada con amina (B), el agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2) obtenido en el Ejemplo de Producción 5 y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-2) obtenido en el Ejemplo de Producción 6 se añadieron a la emulsión de A/Ac en una cantidad tal que una relación de contenido de sólidos en masa de resina epoxi modificada con amina/agente de curado (b1-2)/agente de curado (b2-2) fue 70/15/15, y se mezclaron hasta que se uniformizaron, para obtener una emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado. La emulsión de A/Ac que contiene agente de curado resultante tenía una concentración de sólidos ($X_{A/Ac}$) de 65 % en masa, La emulsión de A/Ac que contiene agente de curado se controló hasta 80 °C. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 3 % en masa, basado en el contenido de sólidos de la resina de la resina epoxi modificada con amina (B) y los agentes de curado de isocianato bloqueado (b1-2) y (b2-2).

A la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida se añadió/agua de intercambio iónico lentamente y la inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a una concentración de sólidos del 50 % en masa ($X_{tra} = 50 \%$). El agua de intercambio iónico se añadió después lentamente a la misma para diluirla hasta un contenido de sólidos de 36 % en masa. La retirada de MIBK no se realizó debido a que la cantidad total de MIBK y xileno era tan pequeña como de 3 partes en masa. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 83 nm.

Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 1

El agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 4 se añadió a la resina epoxi modificada con amina (C) obtenida en el Ejemplo de Producción Comparativo 1 en una cantidad tal que una relación de contenido de sólidos de la resina de epoxi modificada con amina/ curado agente fue de 70/30, y se mezcló hasta que se uniformizó. Se ajustó mediante calentamiento a 6.000 mPa·s, donde la temperatura era de 80 °C. Tenía una concentración de sólidos del 85 % en masa y se mantuvo a 80 °C, pero la viscosidad de 6.000 mPa·s no se modificó. La mezcla estaba en forma de la solución de resina. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 19 % en masa, según el contenido de sólidos de la resina de la resina epoxi modificada con amina (C) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1).

Después se vertió en otro recipiente de reacción y se añadió ácido acético glacial a la misma en una cantidad tal que un miligramo equivalente de ácido por 100 partes en masa de un contenido de sólidos de una resina epoxi modificada con amina era 35. Al recipiente de reacción, se añadió lentamente agua de intercambio iónico para diluirla y una inversión de fase de la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a una concentración de sólidos del 42 % en masa. Después, se añadió a la misma agua de intercambio iónico lentamente para diluirla a un contenido de sólidos del 36 % en masa. A continuación, la MIBK se retiró a presión reducida y una concentración de sólidos se ajustó mediante agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para pintura de electrodeposición que tiene una concentración de sólidos del 36 % en masa. La retirada de MIBK duró 140 minutos. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 81 nm.

Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 2

El agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 4 se añadió a la resina epoxi modificada con amina (A) obtenida en el Ejemplo de Producción 4 en una cantidad tal que una relación de contenido de sólidos en masa de la resina de epoxi modificada con amina/ curado agente fue de 70/30, y se mezcló hasta que se uniformizó. En este punto, tenía una viscosidad de 12.000 mPa·s a 80 °C y tenía una concentración de sólidos del 96 % en masa. Se mantuvo a 80 °C durante 30 minutos, pero la viscosidad de 12.000 mPa·s no se modificó. La mezcla estaba en forma de la solución de resina. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 6 % en masa, según el contenido de sólidos de la resina de la resina epoxi modificada con amina (A) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1).

Después se vertió en otro recipiente de reacción y se añadió ácido acético glacial a la misma en una cantidad tal que un miligramo equivalente de ácido por 100 partes en masa de un contenido de sólidos de una resina epoxi modificada con amina era 35. Al recipiente de reacción, lentamente se añadió agua de intercambio iónico para diluir, pero la agitación no se llevó a cabo de manera uniforme debido a la alta viscosidad. En este punto no se produjo claramente una inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a una emulsión de Ac/A. Adicionalmente se añadió a la misma agua de intercambio iónico lentamente para diluirla hasta un contenido de sólidos del 36 % en masa. Después, se retiró la MIBK a una presión reducida y se ajustó una concentración de sólidos mediante agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición que tiene una concentración de sólidos del 36 % en masa. La retirada de MIBK duró 45 minutos. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 260 nm.

Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 3

El agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 4 se añadió a la resina epoxi modificada con amina (A) obtenida en el Ejemplo de Producción 4 en una cantidad tal que una relación de

contenido de sólidos de la resina de epoxi modificada con amina/ curado agente fue de 70/30, y se mezcló hasta que se uniformizó. Se ajustó mediante calentamiento a 6.000 mPa•s, a la que la temperatura era de 120 °C. Tenía una concentración de sólidos del 95 % en masa y se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos y la viscosidad se elevó a 13.000 mPa•s. En este punto, la mezcla era una solución de resina y una cantidad total de MIBK y xileno fue del 6 % en masa según el contenido de sólidos de la resina de la resina epoxi modificada por amina (A) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1).

Después se vertió en otro recipiente de reacción y se añadió ácido acético glacial a la misma en una cantidad tal que un miligramo equivalente de ácido por 100 partes en masa de un contenido de sólidos de una resina epoxi modificada con amina era 35. Al recipiente de reacción, se añadió lentamente agua de intercambio iónico para diluirla y una inversión de fase de la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a una concentración de sólidos del 45 % en masa. Después, se añadió a la misma agua de intercambio iónico lentamente para diluirla a una concentración de sólidos del 36 % en masa. A continuación, la MIBK se retiró a presión reducida y una concentración de sólidos se ajustó mediante agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para pintura de electrodeposición que tiene una concentración de sólidos del 36 % en masa. La retirada de MIBK duró 30 minutos. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 82 nm.

Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 4

El ejemplo 1 se llevó a cabo generalmente para formar una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado, con la excepción de que una cantidad de agua de intercambio iónico usada en la preparación de la emulsión A/Ac se cambió a 1,289 partes en masa. La emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado resultante tenía una concentración de sólidos ($A_{A/Ac}$) de 48 % en masa. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 6 % en masa, según el contenido de sólidos en la resina de resina epoxi modificada con amina (A) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1).

A la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida se añadió/agua de intercambio iónico lentamente y la inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a una concentración de sólidos del 45 % en masa ($X_{tra} = 45 \%$). Adicionalmente se añadió a la misma agua de intercambio iónico lentamente para diluirla hasta un contenido de sólidos del 36 % en masa. Después, se retiró la MIBK a una presión reducida y se ajustó una concentración de sólidos mediante agua de intercambio iónico para obtener una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición que tiene una concentración de sólidos del 36 % en masa. La retirada de MIBK duró 45 minutos. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 170 nm.

Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Ejemplo comparativo 5

La resina epoxi modificada con amina (A) obtenida en el Ejemplo de Producción 1 se ajustó mediante calentamiento hasta una viscosidad de 6.000 mPa • s a la que la temperatura era de 150 °C. Se mantuvo durante 30 minutos y no se modificó una viscosidad de 6.000 mPa • s. Otro recipiente de reacción se cargó con 1,814 partes en masa de agua de intercambio iónico y ácido acético glacial en una cantidad tal que un miligramo equivalente de ácido por 100 partes en masa de un contenido de sólidos de una resina epoxi modificada con amina era 35. Al recipiente de reacción la resina epoxi modificada con amina (A) se añadió con agitación para hallar que la emulsión ya había cambiado a una emulsión de Ac/A.

A la emulsión de Ac/A resultante, el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1) obtenido en el ejemplo de producción 4 se añadió en una cantidad tal que una relación del contenido de sólidos de la resina epoxi modificada con amina/agente de curado fue de 70/30. En este punto, una cantidad total de MIBK y xileno fue de 6 % en masa, en base al contenido de sólidos de la resina de la resina epoxi modificada con amina (A) y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-1). La emulsión obtenida ya estaba en forma de la emulsión de Ac/A y el agente de curado de isocianato bloqueado añadido precipitó en la misma, que no era una emulsión de Ac/A uniforme.

La mezcla resultante fue una emulsión de Ac/A no uniforme donde se precipita el agente de curado de isocianato bloqueado había precipitado. En consecuencia, no pudo formar una composición de pintura de electrodeposición catiónica.

Ejemplo comparativo 6

El agente de curado de isocianato bloqueado (b2-2) obtenido en el Ejemplo de Producción 6 se mezcló

uniformemente con la resina epoxi modificada con amina (B) obtenida en el Ejemplo de Producción 2, en una cantidad tal que una relación del contenido de sólidos en masa de la resina epoxi (B)/agente de curado (b2-2) fue 70/15, y después se ajustó mediante calentamiento a una viscosidad de 3.000 mPa · s, donde una temperatura fue de 140 °C. Tenía una concentración de sólidos del 99 % en masa. Se mantuvo a 140 °C durante 30 minutos, a la que una viscosidad aumentó hasta un intervalo que no se pudo medir, siendo semisólido y no pudo dispersar. En consecuencia, no se pudo preparar una composición de pintura de electrodeposición catiónica. El agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2), que se preparó de forma preliminar para mezclar con la emulsión, no se usó.

10 Ejemplo comparativo 7

El agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2) obtenido en el Ejemplo de Producción 5 y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-2) obtenido en el Ejemplo de Producción 6 se añadieron a la resina epoxi modificada con amina (B) obtenida en el Ejemplo de Producción 2, en una cantidad tal que una relación de contenido de sólido en masa era de 70/15/15 (resina epoxi (B)/agente de curado (b1-2)/agente de curado (b2-2)), y después se ajustó mediante calentamiento a una viscosidad de 6.000 mPa·s, donde la temperatura fue de 130 °C. Tenía una concentración de sólidos del 99 % en masa. Se mantuvo a 130 °C durante 30 minutos, a la que la viscosidad aumentó a 55.000 mPa · s. Otro recipiente de reacción se cargó con 602 partes en masa de agua de intercambio iónico y ácido acético glacial en una cantidad tal que un miligramo equivalente de ácido por 100 partes en masa de un contenido de sólidos de una resina epoxi modificada con amina era 35. Al recipiente de reacción se añadió la resina epoxi modificada con amina (B) con agitación, para obtener una emulsión de A/Ac. La emulsión de A/Ac que contiene agente de curado resultante tenía una concentración de sólidos ($X_{A/Ac}$) de 65 % en masa. En este punto, la emulsión de A/Ac que contiene agente de curado tenía una temperatura de 80 °C. Una cantidad total de MIBK y xileno fue del 3 % en masa, basado en el contenido de sólidos de la resina de la resina epoxi modificada con amina (B) y los agentes de curado de isocianato bloqueado (b1-2) y (b2-2).

A la emulsión de Ac/A resultante se añadió agua de intercambio iónico lentamente y la inversión de fase desde la emulsión de A/Ac a la emulsión de Ac/A se produjo a una concentración de sólidos del 46 % en masa ($X_{tra} = 46 \%$). El agua de intercambio iónico se añadió después lentamente a la misma para diluirla hasta una concentración de sólidos de 36 % en masa. La retirada de MIBK no se realizó debido a que la cantidad total de MIBK y xileno era de 3 partes en masa. La emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 700 nm.

Usando la composición de resina de emulsión resultante para la pintura de electrodeposición catiónica se obtuvieron una composición de revestimiento de electrodeposición catiónica y un revestimiento electrodepositado curado como generalmente se describe en el ejemplo 1.

Las emulsiones (composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica) y las películas de revestimiento electrodepositadas curadas obtenidas en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se evaluaron como se describe más adelante en el presente documento y los resultados reevaluados se muestran en las Tablas 1 y 2.

Tiempo para la retirada de MIBK en la etapa de desolvatación

Las composiciones de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica obtenidos en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se introdujeron en un recipiente resistente a la presión. La presión se redujo y se midió el tiempo hasta que tuvo 3 partes en masa del contenido de MIBK en base a 100 partes en masa de una cantidad total de un contenido de sólidos de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado.

Estabilidad durante el almacenamiento de la composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica

La composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica se mantuvo 12 semanas a una temperatura de 40 °C y se determinó visualmente si había o no precipitación. El tiempo para encontrar la precipitación se evaluó de la siguiente manera:

- 1 ... La precipitación se encontró inmediatamente después de la preparación de la emulsión.
- 2 ... La precipitación se encontró el día después de la preparación de la emulsión.
- 3 ... La precipitación se encontró 4 semanas después de la preparación de la emulsión.
- 4 ... La precipitación se encontró 12 semanas después de la preparación de la emulsión.
- 5 ... La precipitación no se encontró incluso después de 12 semanas a partir de la preparación de la emulsión.

Suavidad de la superficie del panel revestido

Una evaluación del aspecto de una película de revestimiento electrodepositada revestida preparada en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se determinó mediante la media aritmética de la rugosidad (R_a , valor de corte de 0,8 μm) de la curva de rugosidad usando un medidor de la rugosidad de la superficie disponible en Mitutoyo Co., Ltd. como

SURFTEST SJ-201P. Los criterios de evaluación fueron los siguientes. Cuanto menores son los valores de Ra, mejor será el aspecto y menor será la rugosidad. Los valores de no menos de 4 se determinaron como aceptación.

- 5
- 1 ...0,30 o más
 - 2 ...0,25 o más y menos de 0,30
 - 3 ...0,20 o más y menos de 0,25
 - 4 ...menos de 0,20

Tabla 1

		Ejemplos						
		1	2	3	4	5	6	7
Resina catiónica		A	A	A	B	A	B	B
Agente de curado de isocianato bloqueado		b2-1	b2-1	b2-1	b2-1	b1-1	b1-2 b2-1	b1-2 b2-2
Etapa de preparación de la emulsión de A/Ac (1)	Agente de curado de isocianato bloqueado para mezclar con la resina catiónica	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	b1-2	Ninguno
	Temperatura de la solución (°C) al mezclar la resina catiónica con el agente de curado de isocianato bloqueado	-	-	-	-	-	140	-
	Aspecto de la emulsión de A/Ac	A/Ac	A/Ac	A/Ac	A/Ac	A/Ac	A/Ac	A/Ac
Etapa de preparación (2) de la emulsión de A/Ac que contiene agente de curado	Agente de curado de isocianato bloqueado para mezclar con la emulsión A/Ac	b2-1	b2-1	b2-1	b2-1	b1-1	b2-1	b1-2 b2-2
	Temperatura de la solución (°C) al mezclar la emulsión de A/Ac con el agente de curado de isocianato bloqueado	80	80	80	80	80	80	80
	Concentración de sólidos en masa $X_{A/Ac}$ (%) de la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado	65	55	50	65	68	65	65
	Contenido total (%) de MIBK y xileno según el contenido total de sólidos de la resina de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado	6	6	6	6	6	4	3
Etapa de preparación (3) de la emulsión de Ac/A	Concentración de sólidos en masa X_{tra} (%) en el punto de inversión de fase	47	45	46	47	48	49	50
	$X_{A/Ac} - X_{tra}$ (%)	18	10	4	18	20	16	15
	Tamaño de partícula (nm) de la emulsión de Ac/A	80	78	95	77	84	80	83
Evaluaciones	Tiempo (minuto) para la retirada de MIBK en la etapa de desolvatación	45	45	45	45	45	10	0
	Estabilidad durante el almacenamiento de la composición de resina de emulsión	5	4	3	5	5	4	4
	Suavidad de la superficie del panel revestido	4	4	4	4	4	4	4

Tabla 2

		Ejemplos comparativos						
		1	2	3	4	5	6	7
Resina catiónica		C	A	A	A	A	B	B
Agente de curado de isocianato bloqueado		b2-1	b2-1	b2-1	b2-1	b2-1	b1-2 b2-2	b1-2 b2-2
Etapa de preparación de la emulsión de A/Ac (1)	Agente de curado de isocianato bloqueado para mezclar con la resina catiónica	b2-1	b2-1	b2-1	Ninguno	Ninguno	b2-2	b1-2 b2-2
	Temperatura de la solución (°C) al mezclar la resina catiónica con el agente de curado de isocianato bloqueado	80	80	120	-	-	140	130
	Aspecto de la emulsión de A/Ac	Solución	Solución	Solución	A/Ac	Ac/A	-	-
Etapa de preparación (2) de la emulsión de A/Ac que contiene agente de curado	Agente de curado de isocianato bloqueado para mezclar con la emulsión A/Ac	Ninguno	Ninguno	Ninguno	b2-1	b2-1	-	-
	Temperatura de la solución (°C) al mezclar la emulsión de A/Ac con el agente de curado de isocianato bloqueado	-	-	-	80	80	-	-
	Concentración de sólidos en masa $X_{A/Ac}$ (%) de la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado	-	-	-	48	-	-	85
	Contenido total (%) de MIBK y xileno según el contenido total de sólidos de la resina de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado	19	6	6	6	6	6	-
Etapa de preparación (3) de la emulsión de Ac/A	Concentración de sólidos en masa X_{Ira} (%) en el punto de inversión de fase	42	-	45	45	-	-	46
	$X_{A/Ac} - X_{Ira}$ (%)	-	-	-	3	-	-	19
Evaluaciones	Tamaño de partícula (nm) de la emulsión de Ac/A	81	260	82	170	Precipitación	-	700
	Tiempo (minuto) para la retirada de MIBK en la etapa de desolvatación	140	45	30	45	-	-	0
	Estabilidad durante el almacenamiento de la composición de resina de emulsión	4	1	4	2	1	-	2
	Suavidad de la superficie del panel revestido	4	4	1	4	-	-	1

Como se muestra en la Tabla 1, la composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica preparada mediante el método de la presente invención es muy económica debido a que una adición de MIBK en preparación no es necesaria o es muy pequeña, y reduce de forma significativa la carga ambiental debido a que la etapa de desolvatación es muy corta y no es necesaria. Además, la resina de emulsión de la presente invención puede mantener un tamaño promedio de partícula de no más de 100 nm y tiene una excelente estabilidad durante el almacenamiento debido a que una adición de MIBK en preparación no es necesaria o es una cantidad muy pequeña cantidad y la mezcla uniforme es posible. La pintura de electrodeposición catiónica obtenida a partir de la composición de resina de emulsión de la presente invención puede proporcionar películas de revestimiento curadas que tienen una suavidad excelente y un buen aspecto.

El ejemplo comparativo 1 muestra una preparación convencional de una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica. En el ejemplo comparativo 1, una resina epoxi modificada con amina que contiene MIBK y xileno se mezcla con un agente de curado de isocianato bloqueado para formar una mezcla uniforme, a la que se añadió agua de intercambio iónico a la transferencia fase a la emulsión de Ac/A. La resina DE emulsión obtenida en este proceso tenía MIBK y xileno en una alta cantidad del 19 % en masa y tardó mucho tiempo en retirar los disolventes mediante la etapa de desolvatación. El proceso convencional del ejemplo comparativo 1 no es económico y requiere mucho tiempo para retirar los disolventes. En consecuencia, el proceso convencional es una carga ambiental pesada.

El ejemplo comparativo 2 muestra un proceso convencional para la preparación de una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica, usando una resina epoxi modificada con amina que contiene sustancialmente ninguna cantidad de MIBK y xileno. En el ejemplo comparativo 2, dado que la MIBK y el xileno estaban contenidos en una cantidad muy pequeña, una viscosidad de una emulsión fue muy alta y la capacidad de mezcla uniforme o agitación fue muy escasa. La resina emulsión resultante tenía un tamaño de partícula más grande y tenía estabilidad durante el almacenamiento mala.

El ejemplo comparativo 3 muestra un proceso convencional para la preparación de una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica, usando una resina epoxi modificada con amina que contiene sustancialmente ninguna cantidad de MIBK y xileno. En el ejemplo comparativo 3, la preparación se llevó a cabo a una temperatura mayor de 120 °C, con el fin de mejorar la manejabilidad. Sin embargo, en este proceso, la temperatura se mantuvo más alta cuando una resina epoxi modificada con amina se mezcló con un agente de curado de isocianato bloqueado, y la alta temperatura disoció el agente de bloqueo del agente de curado de isocianato bloqueado para iniciar la reacción con la resina epoxi modificada con amina en la resina de emulsión. La reacción innecesaria deteriora la suavidad de la superficie de la película de revestimiento obtenida y proporciona un aspecto malo.

El ejemplo comparativo 4 muestra que un contenido de sólidos en masa $X_{A/Ac}$ (%) de la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado que contiene el agente y un contenido de sólidos en masa X_{tra} (%) en el punto de inversión de fase no tienen una relación de $X_{A/Ac} - X_{tra} > 3$ %. En el ejemplo comparativo 4, la emulsión resultante tenía un tamaño de partícula de 170 nm, que era mayor que en los Ejemplos, y mostró una escasa estabilidad durante el almacenamiento, aunque se pudo preparar la resina de emulsión.

El ejemplo comparativo 5 muestra una preparación para preparar una emulsión de Ac/A de la resina epoxi modificada con amina se prepara y, a continuación, un agente de curado de isocianato bloqueado se mezcla con ella. En el ejemplo comparativo 5, el agente de curado de isocianato bloqueado se precipitó en la emulsión y no proporcionó una emulsión de Ac/A uniforme.

El ejemplo comparativo 6 muestra que, en la etapa (1), la resina epoxi modificada con amina se mezcla a 140 °C con el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-2) que tiene una temperatura de disociación de 200 °C, seguido de la preparación de la emulsión de A/Ac. En el ejemplo comparativo 6, la resina epoxi modificada con amina se hizo reaccionar con el agente de curado donde se disoció el agente de bloqueo, para iniciar la polimerización, formando de este modo una sustancia semisólida. En consecuencia, el polímero no se dispersó en agua y no pudo formar la pintura de electrodeposición catiónica.

El ejemplo comparativo 7 muestra que, en la etapa (1), la resina epoxi modificada con amina se mezcla a 130 °C con el agente de curado de isocianato bloqueado (b1-2) que tiene una temperatura de disociación de 255 °C y el agente de curado de isocianato bloqueado (b2-2) que tiene una temperatura de disociación de 200 °C, seguido de la preparación de la emulsión de A/Ac. En el ejemplo comparativo 7, la resina epoxi modificada con amina se hizo reaccionar con el agente de curado donde se disoció el agente de bloqueo, para iniciar la polimerización. La emulsión se pudo convertir en una pintura de electrodeposición catiónica, pero la película de revestimiento curada resultante mostró una suavidad escasa debido a la mala capacidad de flujo.

[Aplicabilidad industrial]

La composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica de la presente invención se puede emplear como una resina aglutinante de una composición de revestimiento de imprimación para carrocerías

de automóviles. En las fábricas de producción de carrocerías de automóviles, la composición de resina de emulsión se utiliza de manera útil como pintura de electrodeposición que es respetuosa con el medio ambiente.

REIVINDICACIONES

5 1. Un método para preparar una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica, que comprende una resina catiónica y un agente de curado de isocianato bloqueado, comprendiendo el método las etapas de:

- 10 (1) una etapa de mezclar agua y la resina catiónica de mezcla para formar una emulsión A/Ac,
 (2) una etapa de mezclar el agente de curado de isocianato bloqueado y la emulsión A/Ac para formar una emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado,
 (3) una etapa de mezclar agua y la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado para formar una emulsión de Ac/A, a través de un punto de inversión de fase de emulsión de A/Ac a emulsión de Ac/A,

15 donde la resina catiónica comprende una resina epoxi catiónica, y una concentración de sólidos en masa (%) de la emulsión de A/Ac ($X_{A/Ac}$) que contiene el agente de curado y una concentración de sólidos en masa (%) en el punto de inversión de fase de la emulsión de A/Ac a la emulsión Ac/A (X_{tra}) satisfacen una relación de $X_{A/Ac} - X_{tra} > 3 \%$.

20 2. Un método para preparar una composición de resina de emulsión para pintura de electrodeposición catiónica de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agente de curado de isocianato bloqueado se compone de un agente de curado de isocianato de bloqueo (b1) que tiene una temperatura de disociación de no menos de 230 °C y un agente de curado de isocianato de bloqueo (b2) que tiene una temperatura de disociación de menos de 230 °C, se prefiere que la etapa (1) consista en mezclar el agua, la resina catiónica y una parte o la totalidad del agente de curado de isocianato de bloqueo (b1) para formar una emulsión de A/Ac, y la etapa (2) consiste en mezclar la emulsión de A/Ac obtenida, el agente de curado de isocianato de bloqueo (b2) y el resto del agente de curado de isocianato de bloqueo (b1), si existe, para formar una emulsión de A/Ac que contiene agente de curado.

30 3. Un método para preparar una composición de resina de emulsión para pintura de electrodeposición catiónica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde la resina epoxi catiónica tiene un peso molecular promedio en número de 800 a 5.000.

35 4. Un método para preparar una composición de resina de emulsión para pintura de electrodeposición catiónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida en la etapa (2) contiene metilisobutilcetona y xileno en una cantidad de no más de 8 % en masa, basado en el contenido total de sólidos de la resina de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado.

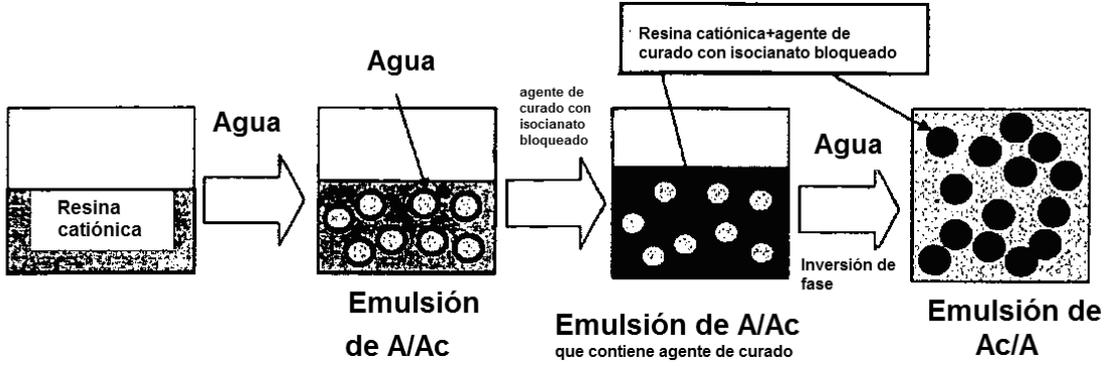
40 5. Un método para preparar una composición de resina de emulsión para la pintura de electrodeposición catiónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde $X_{A/Ac}$ y X_{tra} satisfacen la siguiente desigualdad

$$X_{A/Ac} - X_{tra} > 8 \%$$

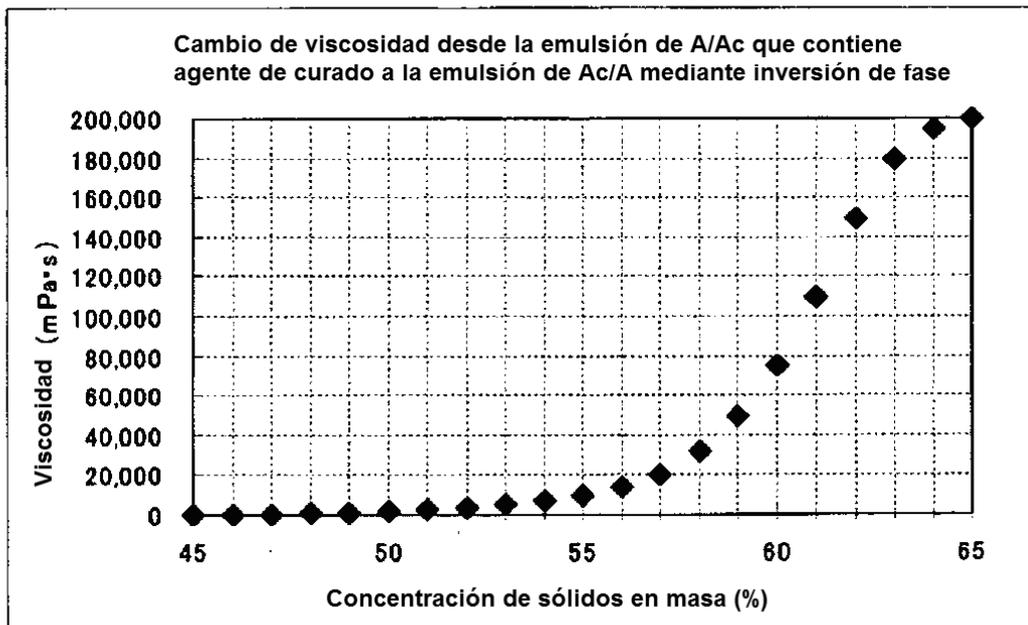
45 6. Un método para preparar una composición de resina de emulsión para pintura de electrodeposición catiónica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la emulsión de A/Ac que contiene el agente de curado obtenida en la etapa (2) contiene metilisobutilcetona y xileno en una cantidad de no más de 4 % en masa, basado en el contenido total de sólidos de la resina de la resina catiónica y el agente de curado de isocianato bloqueado.

50 7. Un método para preparar una composición de resina de emulsión para pintura de electrodeposición catiónica de acuerdo con la reivindicación 6, que no incluye una etapa de desolvatación.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

