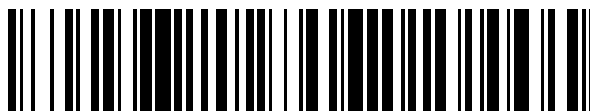


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 469**

51 Int. Cl.:

**C09D 163/00** (2006.01)

**C09G 1/16** (2006.01)

**C09D 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2011 PCT/US2011/065459**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2012 WO12087813**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2011 E 11851693 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2655531**

54 Título: **Recubrimiento brillante de autodeposición y método de recubrimiento**

30 Prioridad:

**20.12.2010 US 201061425229 P**

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

**26.10.2017**

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)  
Henkelstrasse 67  
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**QIU, XUETING;  
SEKHARAN, MANESH, NADUPPARAMBIL;  
ABU-SHANAB, OMAR;  
FRISTAD, WILLIAM, E. y  
KUMAR, GIRDHARI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 639 469 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

Recubrimiento brillante de autodeposición y método de recubrimiento

## 5 CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se relaciona con composiciones de autodeposición y procesos para generar una apariencia de un recubrimiento polimérico sobre un sustrato metálico, mediante reacción química entre el metal y un baño de recubrimiento de autodeposición. Más en particular, la invención se relaciona con recubrimientos brillantes generados por un baño de recubrimiento de autodeposición que ha sido modificado para suministrar un acabado superficial de recubrimiento altamente brillante, suave.

## FUNDAMENTO DE LA INVENCION

15 La autodeposición ha estado en uso comercial sobre el acero por aproximadamente treinta años y está ahora bien establecida para ese uso. Para mayores detalles, véanse por ejemplo los documentos de EEUU Nos. 3,063,877; 3,585,084; 3,592,699; 3,674,567; 3,791,431; 3,795,546; 4,030,945; 4,108,817; 4,178,400; 4,186,226; 4,242,379; 4,234,704; 4,636,264; 4,636,265; 4,800,106; y 5,342,694. Los sistemas de recubrimiento de autodeposición a base de resina epoxi son descritos en los documentos de EEUU No. 4,180,603 (Howell. Jr.); No. 4,289,826 (Howell Jr.); 20 No. 5,500,460 (Ahmed et al.); y el documento internacional WO 00/71337. También se han desarrollado resinas de mezcla epoxi-acrítica para autodeposición, como se describe en el documento de EEUU No. 7,138,444, pero estos recubrimientos suministran un acabado de bajo brillo, semimate.

Usualmente las composiciones de autodeposición están en la forma de un líquido, usualmente soluciones, 25 emulsiones o dispersiones acuosas en las cuales las superficies de metal activo de objetos insertados son recubiertas con una película de resina o polímero adherente, cuyo espesor aumenta a medida que aumenta la permanencia del metal en el baño, incluso aunque el líquido es estable por un largo tiempo, contra la precipitación o floculación espontánea de cualquier resina o polímero, en ausencia de contacto con el metal activo. Cuando se usa en el proceso de autodeposición, al curar la composición forma un recubrimiento polimérico. Se define "metal activo" 30 como el metal que comienza a disolverse de manera espontánea a una rata sustancial, cuando es introducido dentro de la solución o dispersión líquida. Tales composiciones y procesos de formación de un recubrimiento sobre una superficie metálica usando tales composiciones, son denotadas comúnmente en la técnica y en esta especificación, como composiciones o dispersiones, emulsiones, suspensiones, baños, soluciones, procesos, métodos o un término similar de "autodeposición" o que "se autodepositan". Frecuentemente la autodeposición es contrastada con la electrodeposición. Aunque cada una puede producir películas adherentes con características similares de 35 desemepeño, las dispersiones a partir de las cuales son producidas y el mecanismo por el cual se depositan, son marcadamente diferentes. La electrodeposición requiere que para que el recubrimiento ocurra, el metal u otros objetos que van a ser recubiertos estén conectados a una fuente de electricidad de corriente directa. En la autodeposición no se usa tal corriente eléctrica externa.

40 Los recubrimientos típicos de autodeposición disponibles actualmente en el mercado, incluyendo sistemas a base epoxi-acrítica que suministran buena resistencia a la corrosión, tienen un buen acabado brillante y pueden incluir inconsistencias superficiales. En muchas industrias, el acabado de bajo brillo de la capa base de autodeposición fue perfectamente satisfactorio para la aplicación. Por ejemplo, los recubrimientos convencionales de autodeposición 45 han sido usados como capas base para ser recubiertos adicionalmente con pintura, con objeto de lograr una apariencia brillante, "de superficie expuesta". Tales composiciones de capa base de autodeposición han sido utilizadas en numerosas aplicaciones técnicas, tales como componentes de automotores, maquinaria agrícola, accesorios, demasiado numerosos para mencionarlos aquí, que requieren propiedades contra la corrosión y adecuada adhesión, para recubrimientos subsiguientes.

50 En ciertas aplicaciones, el recubrimiento de autodeposición ha sido usado sin necesidad de un recubrimiento superior. Generalmente, debido al bajo brillo natural de los recubrimientos de autodeposición disponibles comercialmente, este uso se ha limitado a superficies expuestas, por ejemplo parachoques y rieles de asientos de automotores. Aunque los recubrimientos de autodeposición han sido usados por décadas en estos casos de 55 recubrimiento, no estaba próxima fácilmente una apariencia suave, brillante, mejorada con buenas características frente a la corrosión y de adhesión. Estas son incidencias donde es deseable una apariencia mejorada del recubrimiento de autodeposición, sin necesidad de operaciones subsiguientes de recubrimiento, y esta ha sido una necesidad no satisfecha en la industria.

60 En la técnica previa, ciertas resinas epoxi o epoxi-acríticas usadas para aplicaciones de autodeposición fueron hechas generalmente preparando soluciones de resina epoxi y monómero acrílico en solvente(s) orgánico(s). La mezcla resultante se dispersada en agua con tensioactivo, se dispersaba mecánicamente hasta un tamaño de partícula deseado y luego se realizaba la polimerización. Dado que en un baño de recubrimiento de autodeposición es indeseable una elevada concentración de solvente, estas emulsiones ricas en solvente requirieron el retiro del 65 solvente mediante procedimientos de destilación conocidos en la técnica. La resina polimerizada resultante pudo ser mezclada entonces con otros componentes y usada como un componente de un baño de recubrimiento de

autodeposición. Cuando se autodeposita sobre una superficie metálica y cura, el baño forma un recubrimiento polimérico. Se han desarrollado composiciones epoxi-acríticas de recubrimiento de autodeposición de bajo solvente/sin solvente, que eliminan y/o minimizan la necesidad de solventes de proceso, que habían causado aumento en los costos de manufactura.

5 Por ejemplo, el documento WO 2004/007443 A2 divulga materiales de recubrimiento de autodeposición con elevado contenido de sólidos a base epóxica, obtenidos como una dispersión acuosa mediante polimerización de monómeros con insaturación etilénica, en presencia de prepolímeros de epoxi y un tensioactivo en un sistema acuoso. Sin embargo, la apariencia de estos recubrimientos a base de resina epoxi-acrítica tuvo algunos defectos  
10 tales como rugosidad superficial y bajo brillo.

Como se discutió anteriormente, las formulaciones previas de autodeposición han estado limitadas a aplicaciones donde era aceptable un acabado de bajo brillo, semimate. Los intentos previos para alcanzar una apariencia brillante no han sido alcanzados con un elevado grado de éxito, particularmente con composiciones epoxi-acríticas. Las  
15 capas base directas al metal o endurecidas térmicamente para protección contra la corrosión, tales como uretanos de 2 componentes, epóxicos de 2 componentes, y epóxicos electrodepositados, son sistemas poliméricos de bajo peso molecular de fase individual con acabados brillantes, suaves, debido a su baja viscosidad, pero estos sistemas carecen de desempeño de corrosión en los bordes. Mientras los métodos tradicionales de mejora de las características de apariencia de un recubrimiento involucraron el uso de aditivos para el flujo, cosolventes, o  
20 plastificantes, entre otros, aquellas soluciones pueden tener impacto en el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) del recubrimiento y en la sostenibilidad ambiental.

Anteriormente, las características de las fases epoxi y acrílica de la resina eran incompatibles, y habían contribuido a recubrimientos con acabados con bajo brillo, mate y con textura. La presente invención busca hacer compatibles  
25 ambas fases, y para hacerlo mejora las propiedades estéticas y de apariencia total de los recubrimientos resultantes, aumentando el brillo y reduciendo la rugosidad, sin pérdida de desempeño ante la corrosión y sin pérdida de la adhesión a sustrato metálico y a cualquier recubrimiento aplicado posteriormente. Otro aspecto de la presente invención es que el recubrimiento más suave, más brillante de la invención puede ser de limpieza mucho más fácil, y puede ser enjuagado fácilmente mediante condiciones naturales sobre la vía, disminuyendo así posiblemente la  
30 corrosión.

Hasta ahora, los recubrimientos para autodeposición no han sido usados exitosamente para superficies "expuestas" de automotores, debido a la falta de brillo y suavidad suficiente para satisfacer los requerimientos del fabricante. Ha habido una necesidad no satisfecha, particularmente en el mercado de automotores económicos, para reducir el  
35 número de capas de pintura requeridas para lograr una superficie "expuesta" sin pérdida de desempeño contra la corrosión. Los recubrimientos de la invención tienen elevados brillo y suavidad y pueden ser usados como un recubrimiento único, tal como un recubrimiento de acabado. En particular en el mercado de los automotores económicos, estos recubrimientos pueden ser útiles para partes de cuerpo de carros menos costosos, suministrando de este modo a los consumidores un recubrimiento atractivo, brillante, a menor costo.

#### 40 RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se dirige a estos problemas y divulga varios aspectos de nuevas composiciones de autodeposición y químicas de baño que suministraron recubrimientos para autodeposición con mayor brillo y  
45 apariencia más suave, métodos de aplicación de ellos y artículo recubiertos. La composición para autodeposición de acuerdo con la reivindicación 1 de la presente invención comprende resina epoxi-acrítica modificada obtenida usando un agente de transferencia de cadena, lo cual de ese modo redujo el promedio ponderado de peso molecular y estrechó la distribución de peso molecular de la resina resultante, lo cual de modo inesperado mejoró el brillo y suavidad, mientras mantenía otras propiedades deseables, tales como características de corrosión y  
50 desempeño físico, y buenas propiedades de barrera contra la humedad.

En un aspecto de la presente invención, como se definió en la reivindicación 1, se divulga una dispersión epoxi usada en una composición para autodeposición, que suministra al recubrimiento para autodeposición las propiedades combinadas de apariencia brillante y suavidad mejoradas, con desempeño de adhesión y resistencia a  
55 la corrosión. La composición divulgada incluye un estrechamiento del intervalo de distribución de peso molecular. Aunque esto difiere ligeramente en efecto de un menor peso molecular resultante total del polímero, en la presente invención estos dos efectos tienen interrelación. Tal intervalo más estrecho en la distribución de peso molecular contribuye a la nueva apariencia brillante, sin ninguna pérdida sustancial de propiedades de barrera.

60 En la reivindicación 7 se define un método de recubrimiento de un sustrato metálico y en la reivindicación 8 se define un artículo de manufactura.

Además, esta invención enseña composiciones y métodos para hacer compatibles las porciones epoxi y acrílica de las partículas híbridas epoxi-acríticas en la dispersión epoxi. El presente método mejora la compatibilidad  
65 microscópica entre las dos fases dentro de las partículas de emulsión, mejorando así notoriamente el brillo y suavidad, así como las propiedades globales de apariencia. Para lograr los resultados deseados dando

compatibilidad al epoxi y el acrílico, inicialmente se buscaron las características de viscosidad de la fase acrílica termoplástica de alto peso molecular, dado que ella difiere de la fase epoxi endurecida térmicamente de bajo peso molecular en las partículas polimerizadas de miniemulsión, usadas en la composición para autodeposición. La introducción de agentes de transferencia de cadena (CTA), tales como compuestos que contienen tiol, estrechó significativamente el intervalo de distribución de peso molecular, y redujo el promedio ponderado de peso molecular, mientras mejoraba de manera importante las características estéticas del recubrimiento, sin ningún impacto negativo en el desempeño. En este aspecto de la invención, la distribución de peso molecular se estrecha desalentando la formación de polímero de alto peso molecular, estrechando de ese modo el intervalo de distribución a un intervalo de menor peso molecular.

Aún en otro aspecto de la presente invención, se divulga un recubrimiento para autodeposición que comprende un recubrimiento de resina epoxiacrílica entrecruzada, producida con composiciones para autodeposición a base de resina de miniemulsión epoxi-acrílica modificada con tiol glicerina. Cuando se comparó con recubrimientos formulados con emulsiones que contienen otros aditivos CTA y/o aproximaciones que reducen el peso molecular, la presente invención suministró mayor brillo y suavidad a menores niveles de tiol glicerina.

Además, el proceso de polimerización de miniemulsión juega un papel importante en el logro de composiciones de la invención. La introducción de tiol glicerina en aproximaciones de polimerización con inoculación tradicional o emulsión en lote, no suministró una superficie suave y brillante equivalente, comparada con la observada cuando se utiliza el proceso de miniemulsión. Por razones que no están bien entendidas, el proceso de miniemulsión combinado con el CTA, en particular el tiol glicerina, suministró sinergias inesperadas en la mejora de brillo y suavidad, no obtenidas de otro modo mediante el uso de cualquiera de estos aspectos solos.

En otros aspectos de la presente invención, se divulgan composiciones que contienen resina epoxi-acrílica en miniemulsión modificadas por vía química, que usan diferentes compuestos que tienen tiol, incluyendo tioglicerol, dodecano tiol, etano tiol, y/o combinaciones de ellos. El recubrimiento de autodeposición hecho con las emulsiones modificadas con los diferentes compuestos que contienen tiol mejora la suavidad y brillo de la superficie de recubrimiento de autodeposición. La composición modificada de recubrimiento que usa tioglicerol mejora sustancialmente el flujo y nivelación del polímero de autodeposición, lo cual ayuda para que al recubrimiento cubra las áreas donde el polímero está depositado de manera insuficiente, fluyendo desde las áreas circundantes.

En un aspecto de la invención, la modificación del polímero descrita aquí permite la reducción o eliminación de aditivos de flujo y plastificantes de la formulación del polímero, evitando así efectos secundarios tales como la introducción de VOC's, la reducción del desempeño contra la corrosión, u otros efectos perjudiciales de los sistemas de recubrimiento mientras se usan estos tipos de aditivos.

En otro aspecto de la invención, se suministra un sustrato metálico recubierto, que comprende preferiblemente una superficie metálica ferrosa o de zinc, recubierta con un baño de autodeposición que comprende una composición de autodeposición de acuerdo con la invención, preferiblemente una emulsión modificada con tioglicerol, la cual tiene una superficie más suave comparada con la versión no modificada de dicha emulsión. De manera deseable, el nivel de brillo del recubrimiento modificado con tioglicerol es mayor a 85 unidades de brillo a 60 grados de luz incidente, comparado con una emulsión epoxi-acrílica no modificada que contiene composición de recubrimiento de autodeposición, por ejemplo Aquence 930, disponible comercialmente de Henkel Corporation, Madison Heights, MI, la cual mostró niveles de brillo de aproximadamente 20-30 unidades de brillo a 60 grados de luz incidente.

Como se divulgó anteriormente, numerosos aspectos de la presente invención, involucran el uso de diferentes agentes de transmisión de cadena como modificadores de composiciones para autodeposición en miniemulsión epoxi-acrílica, tales como aquellas disponibles comercialmente de Henkel Corporation de Madison Heights, Michigan como la serie Aquence 900.

En las investigaciones se ha hallado que no todos los agentes de transferencia de cadena trabajan igualmente bien. Por ejemplo, la prueba de triclorometano, un agente de transferencia de cadena conocido, en el proceso de miniemulsión produjo resinas cuyos recubrimientos de autodeposición resultantes tenían insuficiente brillo y suavidad. De modo similar, el uso de los agentes de transferencia de cadena con procesos de producción de resina, tales como polimerización en emulsión inoculada convencional no suministró mucha mejora en brillo y suavidad.

A menos que se indique de otro modo, todos los porcentajes son porcentajes en peso. El peso molecular es promedio ponderado de peso molecular, medido mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), a menos que se especifique de otro modo.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS ILUSTRACIONES

FIG. 1 muestra análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC), comparando los intervalos de distribución de peso molecular de los recubrimientos resultantes del ejemplo 7 (control) con los recubrimientos de los ejemplos 2, 4, y 6.

FIG. 1A muestra análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) de los intervalos de distribución de peso molecular del recubrimiento resultante del ejemplo 7 (TD-3002-BB lote 39090) un control.

5 FIG. 1B muestra análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) de los intervalos de distribución de peso molecular del recubrimiento resultante del ejemplo 4 (emulsión XQ3311-152a).

FIG. 1C muestra análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) de los intervalos de distribución de peso molecular del recubrimiento resultante del ejemplo 2 (emulsión XQ3311-152b).

10 FIG. 1D muestra análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) de los intervalos de distribución de peso molecular del recubrimiento resultante del ejemplo 6 (emulsión XQ3311-122b).

FIG. 2 muestra análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC), comparando los intervalos de distribución de peso molecular de los recubrimientos resultantes del ejemplo 3 a ejemplo 9.

15 FIG. 2A muestra análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) de los intervalos de distribución de peso molecular del recubrimiento resultante del ejemplo 3 (emulsión 3372-137a; inyección 1; resultado Id 15164), un producto polimerizado de miniemulsión.

20 FIG. 2B muestra análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC) de los intervalos de distribución de peso molecular del recubrimiento resultante del ejemplo 9 (emulsión 3379-64; inyección 1; resultado Id 15168). Esta formulación era 3372-137b, similar a ejemplo 3, pero hecha mediante polimerización de no miniemulsión.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE ASPECTOS PREFERIDOS

25 Combinando el proceso de producción de resina por polimerización por miniemulsión con un agente de transferencia de cadena a base de tiol, se observaron mejoras inesperadas en brillo y suavidad de los recubrimientos autodepositados resultantes. De especial interés, los compuestos que contienen tiol que suministran los mejores resultados incluyen agentes de transferencia de cadena que contienen tiol, incluyendo tioglicerol, dodecano tiol y etano tiol.

30 Los tioles son compuestos orgánicos de azufre que son por naturaleza ácidos. El grupo funcional del tiol es un grupo hidroxilo con un átomo de azufre que reemplaza el átomo de oxígeno. En este aspecto de la invención, un glicerol sustituido con tiol actúa como un compuesto que reduce la distribución de peso molecular y puede ser usado para modificar muchas emulsiones, para suministrar recubrimiento de superficies suaves, con alto brillo. Tales compuestos de tiol pueden ser usados como un agente de transferencia de cadena, que reducirá de manera significativa el peso molecular y estrechará el intervalo de distribución de peso molecular, así como mejorará notablemente las características estéticas de recubrimiento, sin impacto negativo sustancial en el desempeño de barrera.

35 En una realización, se añadió un agente de transferencia de cadena de tioglicerol al proceso de polimerización, preferiblemente antes de añadir cualquier tensioactivo. El recubrimiento de autodeposición hecho con la emulsión modificada con tioglicerol mejora la suavidad y brillo de la superficie de recubrimiento de autodeposición. La modificación usando tioglicerol mejora sustancialmente el flujo y arrasamiento del polímero de autodeposición lo cual ayuda, mediante el flujo mejorado desde las áreas circundantes, a que el recubrimiento cubra cualquier área donde el polímero se ha depositado de manera insuficiente. La modificación del polímero mediante esta técnica puede ayudar también a reducir o eliminar el uso de aditivos de flujo, plastificantes, etc. de la formulación de polímero, para mejorar el flujo y suavidad de recubrimiento de autodeposición evitando efectos secundarios, tales como la introducción de VOC's, reducción en el desempeño contra la corrosión, etc. de los sistemas de recubrimiento que usan este tipo de aditivos.

40 El agente de transferencia de cadena, por ejemplo tioglicerol, puede ser añadido a la porción orgánica de la emulsión (mezcla de epoxi y monómero con insaturación etilénica) a temperatura ambiente. Se preparó una miniemulsión sin solvente, de acuerdo con lo enseñado por el documento 7,138,444, usando la mezcla orgánica anterior y a continuación se realizó polimerización para suministrar una dispersión epoxi útil para hacer composiciones para autodeposición, adecuadas para el uso en baños de autodeposición para depositar recubrimientos por autodeposición.

45 El tioglicerol parece servir a un propósito dual, donde reacciona con la resina epoxi presente en la porción orgánica de la miniemulsión para suministrar grupos hidroxilo primarios adicionales, mientras parece actuar también como un agente de transferencia de cadena durante la polimerización de los monómeros con insaturación etilénica, controlando de ese modo no sólo el peso molecular de la porción acrílica, lo cual ayuda a mejorar el flujo, sino reduciendo también el intervalo de distribución de peso molecular, lo cual da la apariencia brillante. El análisis de los polímeros por cromatografía de permeación en gel (GPC) mostró reducción en la distribución de peso molecular del polímero y reducción el promedio ponderado de peso molecular del polímero. En algunas realizaciones, también hay

una reducción en la cantidad de especies de alto peso molecular en el polímero, con adición de tioglicerol en la formulación.

5 Aunque los ejemplos posteriores suministrarán inclusiones detalladas experimentales de porcentaje en peso de los diferentes compuestos que contienen tiol, diferentes aspectos de la invención incluyen desde 0.1 % a 2.0% de tioglicerol, desde 0.01 % a 4.0% de dodecano tiol, y 0.01 % a 2.0% de etano tiol, como componentes que son efectivos.

10 La presente invención será más fácilmente entendida mediante la siguiente descripción de los componentes de la mezcla de resina epoxi - monómero con insaturación etilénica a la cual se agregan los agentes de transferencia de cadena, incluyendo los agentes que contienen tiol. Las mezclas adecuadas de monómero epoxi encuentran utilidad cuando se mezclan con los agentes de transferencia de cadena que contienen tioles, que reducen el peso molecular, descritos en más detalle aquí posteriormente. Se incluyen ejemplos para suministrar divulgación del intervalo completo de modificaciones aplicables que contienen tiol, a las mezclas de monómero epoxi.

15 Las mezclas de resina epoxi - monómero con insaturación etilénica de acuerdo con la invención son hechas mediante disolución o disolución y dispersión de por lo menos una resina epoxi en por lo menos un monómero con insaturación etilénica, opcionalmente con agente latente de entrecruzamiento y/o agente de coalescencia, y luego añadiendo por lo menos un agente de transferencia de cadena.

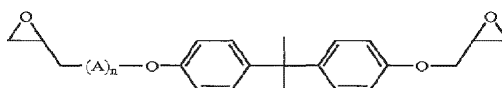
20 De acuerdo con la invención, un proceso para hacer una dispersión epoxi comprende los pasos de: (a) disolución de una resina epoxi con por lo menos un monómero con insaturación etilénica para formar una mezcla y adición de un agente de transferencia de cadena y cualquier componente opcional; (b) dispersión en agua de la mezcla del paso (a), opcionalmente con tensioactivo, para formar una dispersión de partículas crudas, dispersión mecánica de la misma para formar una miniemulsión; y (c) polimerización del por lo menos un monómero con insaturación etilénica presente en la miniemulsión para formar una dispersión epoxi. Como se usa aquí, el término "dispersión epoxi" indica la dispersión resultante de la polimerización en miniemulsión de la mezcla de resina epoxi - monómero con insaturación etilénica. Aquellos expertos en la técnica entenderán que la transferencia de cadena está incorporada dentro de la dispersión epoxi. El tipo y concentración de resina epoxi y monómero con insaturación etilénica usados pueden ser variados para lograr propiedades específicas de desempeño, tales como resistencia a la corrosión, flexibilidad, protección de bordes. El tipo y concentración de monómero con insaturación etilénica usado puede ser explotado también como medio para suministrar mejora en la compatibilidad con diferentes tipos de pigmentación.

35 Las resinas epoxi útiles en la presente invención pueden basarse en una o más resinas epoxi que contienen uno o más grupos hidroxilo. Tales resinas epoxi son sustancias bien conocidas y están descritas, por ejemplo, en el capítulo titulado "Epoxy Resins" en el volumen 6 de The Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (segunda edición). Los métodos de uso de acuerdo con la invención está basados en resinas epoxi que contienen dentro de la misma molécula: (i) uno o más grupos epóxido así como (ii) uno o más grupos hidroxilo. Preferiblemente, la resina epoxi usada contiene uno o más grupos hidroxilo y aproximadamente dos grupos epóxido por molécula.

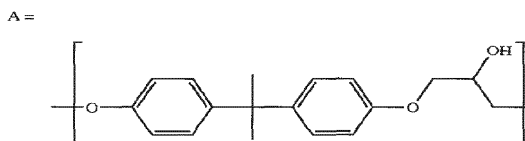
40 Frecuentemente las resinas epoxi son descritas por el tipo de fragmento o fragmentos orgánico(s) central(es) o a los cuales están unidos los fragmentos 1, 2-epoxi. Son ejemplos de tales fragmentos centrales aquellos derivados de bisfenol A, bisfenol F y sus análogos en los cuales uno o dos fragmentos -NH<sub>2</sub> está sustituidos por un número igual de fragmentos -OH en el bisfenol; los condensados de novolac de formaldehído con fenol y fenoles sustituidos y sus análogos de amino, los condensados que contienen por lo menos dos núcleos aromáticos; triazina; hidantoina; y otras moléculas orgánicas que contienen por lo menos dos fragmentos hidroxilo y/o amino cada una, en cada caso con tantos átomos de hidrógeno eliminados de los fragmentos hidroxilo y/o amino en la molécula progenitora, como fragmentos epoxi están presentes en las moléculas de resina epoxi. Opcionalmente, los fragmentos 1, 2-epóxido pueden estar separados de los fragmentos centrales como se definió anteriormente, por uno o más, preferiblemente solo un grupo metileno. Los oligómeros de tales monómeros, bien sea consigo mismos o con otras moléculas orgánicas que contienen por lo menos dos fragmentos hidroxilo y/o amino cada uno, pueden servir también como el fragmento orgánico central.

55 Las resinas de epoxi útiles para la presente invención incluyen glicidil ésteres de un fenol polihídrico, tal como bisfenol A (una especie particularmente preferida de un fenol polihídrico), bisfenol F, bisfenol AD, catecol y resorcinol.

60 Fundamentalmente por razones de economía y disponibilidad comercial, en esta invención generalmente se prefiere utilizar resinas de epoxi derivadas de bisfenol A. Más particularmente, las moléculas que contienen fragmentos epoxi utilizadas en esta invención, preferiblemente están conformes con la fórmula química general:



donde:



5 y "n" es un entero de 0 a 50. Si tales resinas epoxi van a ser usadas directamente como el componente de resina de la presente invención, preferiblemente "n" es un entero en el intervalo de 1-30 de modo que cada molécula contiene por lo menos un grupo hidroxilo. Las resinas de epoxi de este tipo disponibles comercialmente son normalmente mezclas de moléculas que tienen valores "n" ligeramente diferentes y diferentes números de grupos epoxi.

10 Preferiblemente, la mezcla usada de resina epoxi tiene un promedio aritmético de peso molecular en el intervalo de 350 a 5,000, más preferiblemente en el intervalo de 400 a 3000. Preferiblemente, el número promedio de grupos epóxido por molécula en la mezcla de resina epoxi está en el intervalo de 1.7 a 2.5, más preferiblemente en el intervalo de 1.9 a 2.1. La mezcla de resina epoxi puede contener moléculas de resina en las cuales n=0.

15 Otras resinas epoxi adecuadas incluyen resinas epoxi de cadena extendida así como resinas epoxi que dan flexibilidad. En la primera se usa un agente de extensión de cadena para que reaccione con moléculas individuales de resina de epoxi a través de sus grupos epoxi, de modo que se forma un polímero que tiene un promedio de peso molecular mayor a la(s) resina(s) epoxi de partida. Una "resina epoxi que da flexibilidad" puede ser definida como una resina epoxi que cuando cura por sí misma con dietilen triamina (DETA) tiene una lectura en medidor de dureza Shore D no mayor a 45. Las resinas epoxi que dan flexibilidad adecuadas incluyen aquellos compuestos que  
 20 contienen por lo menos un grupo epóxido por molécula y uno o más grupos capaces de aumentar la flexibilidad del recubrimiento autodepositado curado tal como, por ejemplo, cadenas alifáticas largas (por ejemplo cadenas de polimetileno que corresponden, por ejemplo, a la estructura  $-(CH_2)_n$  en la que "n" es preferiblemente mayor a 3, más preferiblemente mayor a 6. Las cadenas de polimetileno pueden estar en la columna vertebral de la resina de epoxi que da flexibilidad y/o pendientes de ella), cadenas de poliéster (especialmente aquellas formadas por condensación de diácidos alifáticos y glicoles u oligómeros de glicol), cadenas de polioxiálquileo (por ejemplo cadenas de poliéter correspondiente a la estructura  $((CH_2)_n-CHR-O)_m$ , donde: "n" es 0-3, "m" es 2 o más, y R es H o alquilo). Una resina epoxi que da flexibilidad particularmente preferida es un derivado de cardanol con dos grupos funcionales epoxi (un fenol sustituido con un grupo hidrocarburo insaturado de cadena larga que es obtenido de aceite de nuez de marañón), que tiene un peso equivalente epoxi de 350.

30 Los monómeros con insaturación etilénica adecuados incluyen hidrocarburos vinil aromáticos tales como estireno y estirenos sustituidos, hidrocarburos vinil alifáticos, ácidos con insaturación etilénica tales como ácido acrílico y metacrílico así como ésteres de alquilo e hidroxialquilo de tales ácidos. Ejemplos incluyen butil acrilato, metil metacrilato, y hidroxietil metacrilato. Son adecuados también acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, y metacrilamida. Así mismo, pueden encontrar utilidad combinaciones de cualquiera de los monómeros anteriores.

35 Típicamente se usan monómeros con insaturación etilénica con grupo funcional aniónico. Cuando los monómeros con grupo funcional aniónico forman copolímeros hasta un polímero en emulsión o solución acuosa, suministran una fuente "unida" de cargas iónicas para estabilizar efectivamente las partículas de polímero en emulsión durante la polimerización y subsiguiente formulación dentro de las composiciones de autodeposición. Una ventaja ofrecida es minimizar o eliminar el uso de un tensioactivo externo. Adicionalmente, estos monómeros con grupos funcionales aniónicos pueden suministrar una fuente "unida" de grupos sulfato o sulfonato al polímero, necesaria para que ocurra la formación de película de autodeposición. Los ejemplos de monómeros adecuados con grupo funcional aniónico incluyen, pero no están limitados a, 2-sulfoetil metacrilato, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico, ácido estireno sulfónico, ácido vinilfosfónico, monómeros de fosfato tales como monómeros de éster de fosfato PAM-100 y PAM-200 disponibles de Rhodia y sales correspondientes de estos monómeros.

40 En una realización, pueden usarse monómeros de fosfato tales como PAM-100 y PAM-200 disponibles de Rhodia y las sales correspondientes de estos monómeros, como una porción del monómero con insaturación etilénica. El uso de monómeros de fosfato tales como PAM-100 y PAM-200 pueden suministrar mejoras en las propiedades mecánicas y de adhesión. Generalmente se prefiere que el(los) monómero(s) de fosfato sean añadidos después de la dispersión de la resina epoxi y monómero con insaturación etilénica y antes o durante la polimerización del monómero.

55 En otro aspecto de la presente invención, pueden usarse monómeros con insaturación etilénica con grupo funcional hidroxilo. El uso de monómero con insaturación etilénica con grupo funcional hidroxilo suministra una dispersión que tiene mayor resistencia solvente cuando es usado junto con agentes de entrecruzamiento o de curado reactivos frente al hidroxilo. Los ejemplos de monómeros con insaturación etilénica con grupo funcional hidroxilo incluyen 2-hidroxil metacrilato, hidroxil acrilato, e hidroxipropil metacrilato.

60 Las dispersiones y composiciones de recubrimiento de la presente invención pueden contener también una o más sustancias capaces de reaccionar con el producto final de polímero, para suministrar una matriz polimérica

entrecruzada en el recubrimiento curado. En una realización de la invención, por lo menos una porción de los agentes de curado (algunas veces denominados como agentes de entrecruzamiento) reacciona solamente con el producto final de dispersión epoxi a las temperaturas elevadas encontradas típicamente durante la etapa de curado de la composición. Frecuentemente tales agentes de curado son denominados en la técnica como agentes "latentes" de curado o endurecedores porque ellos se activan sólo cuando se calientan a una temperatura que excede mucho a la temperatura ambiente normal. En la presente invención se prefiere el uso de agentes latentes de curado, de modo que puede evitarse el entrecruzamiento sustancial de la resina epoxi o prepolímero epoxi, antes y durante la deposición sobre la superficie de un artículo. En el caso de artículos metálicos, la deposición es llevada a cabo típicamente a temperaturas de 20°C a 60°C. Sin embargo, si se desea, adicionalmente a los agentes latentes de curado, también pueden estar presentes cantidades menores de agentes de curado más reactivos, de modo que se logre un entrecruzamiento parcial previo a la deposición sobre un artículo. En una realización de la invención, dentro de la mezcla se incorpora por lo menos un agente latente de curado tal como, por ejemplo un isocianato bloqueado, antes de realizar la polimerización del por lo menos un monómero con insaturación etilénica. Los isocianatos bloqueados preferidos comprenden isocianatos moderadamente reactivos tales como isocianatos alifáticos y grupos de bloqueo con mayor impedimento estérico y/o más estables al ácido, tales como aquellos derivados de la lactama de ácido 6-aminohexanoico y/o benzotriazol. Las temperaturas típicas de horno para tales agentes de entrecruzamiento están en o por encima de 160°C. El uso de tales agentes de entrecruzamiento evita la ocurrencia del entrecruzamiento prematuro durante el proceso de polimerización, donde las temperaturas están típicamente entre temperatura ambiente y 100°C. Un ejemplo representativo es Vestagon B1530 de Degussa Corporation.

Los agentes de entrecruzamiento preferidos son seleccionados en general de modo que sean capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo y/o grupos epóxido intactos, que están presentes en la resina epoxi y/o monómero con insaturación etilénica. Los grupos hidroxilo son inherentes a las resinas epoxi dado que el hidroxilo se forma por apertura del anillo de epóxido, independientemente de si esta apertura de anillo ocurre en el progreso de la resina epoxi, o por reacción del epoxi residual con ácidos tales como HF en el baño de recubrimiento. Pueden impartirse también grupos hidroxilo si se usa monómero con insaturación etilénica con grupo funcional hidroxilo.

Los agentes de entrecruzamiento adecuados usados en la presente invención reaccionan con fragmentos epóxido o hidroxilo en el polímero epoxi-acrílico reactivo en la dispersión epoxi, a la temperatura elevada hallada en la etapa del curado del proceso, por ejemplo por lo menos 100°C. Se cree que los agentes de entrecruzamiento preferidos son reactivos con grupos hidroxilo así como con cualquier grupo epóxido intacto que puede estar a presente en el polímero epoxi-acrílico una vez ha sido colocado en el ambiente relativamente ácido de una composición de baño para autodeposición. Más, se cree probable que así o todos tales grupos epóxido sean hidrolizados para producir grupos hidroxilo. Además, incluso si los grupos epoxi permanecen como tales, normalmente habrá por lo menos algunos grupos hidroxilo disponibles para reacciones de entrecruzamiento, tales como esterificación, eterificación y formación de uretano.

Los agentes de entrecruzamiento son preferiblemente moléculas que son capaces de tener reacciones químicas de adición rápidas con epoxi y/o hidroxilo sólo cuando se calientan, pero que no exhiben reactividad o exhiben sólo pequeñas reactividad hacia tales fragmentos a temperaturas preferiblemente de 100° C, 120° C, 130°C, 140°C y 150°C. Tales agentes de entrecruzamiento son algunas veces denominados en la técnica como curadores latentes.

Los ejemplos de agentes de entrecruzamiento adecuados incluyen (a) moléculas que contienen: por lo menos dos grupos funcionales reactivos frente a epoxi y/o hidroxilo, tales como tiol, hidroxilo, carboxilo, y anhídrido de ácido carboxílico, y (b) moléculas que contienen por lo menos dos grupos isocianato bloqueados, donde cada grupo está bloqueado con un agente convencional de bloqueo o bloqueado internamente por la formación de una estructura uretdiona, de modo que el grupo isocianato bloqueado no reacciona a una velocidad apreciable a temperatura ambiente con grupos hidroxilo, pero reacciona rápidamente con tales grupos después de ser desbloqueado mediante calentamiento a una temperatura por encima de 100°C. Los grupos de bloqueo pueden derivarse de cualquier monoalcohol, monoamida, monoamina, o monoxima alifática, cicloalifática, aromática o alquilaromática adecuada. Las cetoximas son útiles cuando se desea desbloquear a temperaturas relativamente bajas tales como 120°C. Se prefieren los grupos de bloqueo con mayor impedimento estérico y/o más estables al ácido, tales como aquellos derivados de la lactama de ácido 6-aminohexanoico y/o benzotriazol, si se desea que el desbloqueo comience a una velocidad sustancial sólo a o por encima de 160°C.

Como agente de entrecruzamiento se prefiere particularmente el uso de isocianatos bloqueados con epsiloncaprolactama, a base de isofofon diisocianato. Si se usa un agente de entrecruzamiento del tipo de isocianato bloqueado, la relación de grupos isocianato bloqueados a grupos hidroxilo (NCO:OH) típicamente estará en el intervalo de 0.05 a 1.2, más preferiblemente 0.1 a 0.5. Otros ejemplos incluyen hexametileno diisocianatos (HMDI) bloqueados.

Los agentes de transferencia de cadena, algunas veces llamados modificadores o reguladores, actúan reduciendo el peso molecular, permitiendo que sólo monómeros formen cadenas de longitudes relativamente cortas, debido a terminación y reinicio de cadena. La terminación de cadena ocurre cuando dos radicales libres reaccionan para formar nuevas moléculas sin otros extremos radicales. La transferencia de cadena ocurre cuando un radical reacciona químicamente con una especie no radical, dando como resultado otras especies radicales no conectadas



a la primera especie. Más comúnmente, el radical de extremo de cadena trata de unirse con el más débil de los dos enlaces, y un átomo se enlaza con el extremo de cadena. Cuando esto ocurre, la formación de la cadena actual termina, y una nueva cadena puede comenzar o no, dependiendo de la reactividad del nuevo extremo radical. El peso molecular disminuye cuando estas reacciones tienen lugar, sin alterar la velocidad total de conversión de monómero a polímero.

Con objeto de provocar terminación de cadena, pueden añadirse a la mezcla de reacción muchos agentes de transferencia de cadena, incluyendo mercaptanos, conocidos comúnmente como tioles. Representantes de tioles adecuados para estos diferentes aspectos de la presente invención incluyen diferentes compuestos que contienen tiol, en particular tiol glicerina, dodecano tiol, y etanol tiol, entre otros. Las combinaciones de estos compuestos químicos pueden encontrar también utilidad en algunas aplicaciones. Estos agentes de transferencia de cadena pueden ser empleados en concentraciones de los compuestos que contienen tiol en la mezcla de resina epoxi - monómero con insaturación etilénica, en orden creciente de preferencia, de por lo menos 0.01, 0.2, 0.30 0.32, 0.34, 0.35, 0.36, 0.38, 0.40, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 o 1.0% y no más de en orden creciente de preferencia, 10.00, 9.00, 8.0, 7.0, 6.0, 5.0, 4.0, 3.0, 2.0 o 1.5%, donde cada uno de estos intervalos está basado en los sólidos de la emulsión. Si se usa demasiado agente de transferencia de cadena, la dispersión epoxi puede ser inestable en el baño de autodeposición. Si se usa muy poco, no se logrará el efecto deseado de hacer compatible la resina epoxi y el monómero con insaturación etilénica en la dispersión epoxi.

Cuando con objeto de reducir el peso molecular se usa una adición deliberada de compuestos que contienen tiol, la concentración del compuesto que contiene tiol puede ser, en orden creciente de preferencia, por lo menos 0.01 % y no mayor a 10.00%, aun especialmente en orden creciente de preferencia 0.1% a 1.00%, donde cada uno de estos intervalos se basa en los sólidos de la emulsión. Dependiendo del uso adicional de iniciadores, puede reducirse la cantidad de agente de transferencia de cadena, siempre y cuando el aumento en la concentración de iniciador no sea tan grande como para afectar de manera adversa el desempeño contra la corrosión.

De manera deseable, están presentes cantidades de por lo menos un agente de transferencia de cadena, suficientes para estrechar la distribución de peso molecular de modo que, en orden creciente de preferencia, por lo menos 75, 77, 80, 82, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 91, 92, 93, 94, o 95% en peso de dichos polímeros está en un intervalo de entre 25,000 a 1,000 u (Daltons), medido como promedio ponderado de peso molecular.

En una realización, el efecto del uso de agentes de transferencia de cadena aquí es mostrado por la reducción en la cantidad de especies de elevado peso molecular, específicamente especies que tienen pesos moleculares por encima de 250,000 u (Daltons) son menores a 3% en peso de la dispersión epoxi resultante. En contraste, las dispersiones epoxi de la técnica previa de acuerdo con el documento de EEUU 7,138,444 contienen aproximadamente 33 % en peso de tales especies.

En general, se prefiere la presencia de un componente agente de coalescencia en una composición para autodeposición de acuerdo con la invención. Preferiblemente este componente es seleccionado del grupo consistente en monoéteres y monoésteres de glicoles, preferiblemente glicoles con por lo menos un grupo hidroxilo terminal. Los monoéteres de etilen glicol están fácilmente disponibles y son efectivos en la reducción de formación de burbujas, pero están restringidos en muchos sitios en el uso por leyes contra la contaminación y también se ha encontrado que más probablemente que los monoéteres de propilen glicol son efectivos para desestabilizar las emulsiones formadas en productos de acuerdo con la invención, tal que los monoéteres de propilen glicol, en particular los n-butyl y fenil monoéteres de propilen glicol, son preferidos de esta clase. Cuando se usan glicol monoéteres, su porcentaje en una composición líquida para autodeposición de acuerdo con la invención está preferiblemente dentro del intervalo de 5 a 30, preferiblemente 18 a 26% del total de sólidos de la composición.

Los monoésteres son ligeramente menos preferidos que los monoéteres cuando se requiere máxima resistencia a la corrosión en el producto final, pero generalmente son efectivos a menores concentraciones y por ello pueden preferirse si la economía y/o el cumplimiento con exigentes normas de emisión de solventes son más importantes que una máxima resistencia a la corrosión. Un monoéster particularmente preferido es 2, 2, 4-trimeti-1, 3-pentanodiol mono 2-metil propionato. Si se usan este y otros monoésteres, preferiblemente están presentes en una cantidad de por lo menos 0.5% del total de la composición líquida de autodeposición y más preferiblemente están presentes en cantidades de 1-10, y preferiblemente 2.5-5%.

La dispersión en agua del prepolímero epoxi y monómero con insaturación etilénica puede ser alcanzada mediante procedimientos conocidos en la técnica. En una realización, la dispersión en agua del prepolímero epoxi y monómero con insaturación etilénica es lograda mediante emulsificación. La emulsificación en agua del prepolímero epoxi y monómero con insaturación etilénica puede ser alcanzada por cualquiera de los procedimientos de emulsificación conocidos en la técnica. El resultado deseado es una dispersión de partícula fina de micelas que contienen prepolímero epoxi y monómero con insaturación etilénica. Con el prepolímero epoxi y monómero con insaturación etilénica pueden emulsificarse otros componentes y aditivos deseados de recubrimiento.

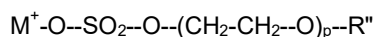
En una realización, el procedimiento de emulsificación involucra un proceso de dos etapas en el cual se forma una emulsión en agua con una solución del prepolímero epoxi, monómero con insaturación etilénica, y cualquier

componente añadido, para formar una dispersión cruda de micelas que contienen prepolímero epoxi y monómero con insaturación etilénica. Se dispersa entonces mecánicamente la dispersión cruda, para formar una dispersión de partícula fina. En una realización, la dispersión cruda es sometida a por lo menos una etapa de refinación de tamaño de partícula. Por ejemplo, la dispersión cruda puede ser sometida a por lo menos una etapa de refinamiento de tamaño de partícula en la cual la dispersión cruda es forzada a través de una abertura estrecha para formar la dispersión de partícula fina.

En una realización, el prepolímero epoxi, monómero con insaturación etilénica, y cualquier componente añadido son microfluidizados u homogenizados en un microfluidizador u homogeneizador que tiene una presión de cámara de 408 atm (6,000 psi) a 1021 atm (15,000 psi). Como se usa aquí, "microfluidizado" y "homogenizado" se refiere a un proceso mecánico para reducir el tamaño de las gotas del prepolímero epoxi, monómero con insaturación etilénica, y cualquier componente añadido. El prepolímero epoxi, monómero con insaturación etilénica, y cualquier componente añadido forman gotas en el agua. El promedio de diámetro de las gotas es de 1 a 10 µm (micrones) antes de la microfluidización u homogenización. Durante la microfluidización u homogenización, el promedio de diámetro de las gotas de prepolímero epoxi, monómero con insaturación etilénica, y cualquier componente añadido es reducido a menos de 1 µm (micrón). Preferiblemente, durante la microfluidización u homogenización el promedio de diámetro de las gotas es reducido a 0.01 a 0.5 µm (micrones). Durante la microfluidización, la mezcla que contiene el prepolímero epoxi, monómero con insaturación etilénica, cualquier componente añadido y agua es pasada preferiblemente a través de pequeños canales bajo una presión de 544 atm (8,000 psi) a 817 atm (12,000 psi) a una velocidad de aproximadamente 213 m/s (700 pies/segundos). La intensidad de interacción, que involucra fuerzas de corte, colisión, distensión y cavitación, sobre la mezcla con el microfluidizador u homogeneizador, controla el tamaño y distribución de las gotas en la mezcla y por último el tamaño de las partículas de polímero.

Un microfluidizador preferido está disponible de Microfluidics Corporation. Los homogenizadores preferidos están disponibles de APV Invensys. En el microfluidizador Microfluidics, se bombea una mezcla hacia una cámara diseñada especialmente en la cual las láminas de fluido interactúan a velocidades y presiones ultraaltas de hasta 457 m/s (1500 pies/segundos) y 1088 atm (16,000 psi), respectivamente. Los microcanales fijos dentro de la cámara suministran una zona de interacción extremadamente focalizada de intensa turbulencia, causando la liberación de energía en medio de fuerzas de cavitación y corte. Con máxima preferencia, se ajusta el microfluidizador Microfluidics a 544 atm (8,000 psi) a 817 atm (12,000 psi) en la cámara de presión.

En una realización, se usa un agente emulsificante, tal como un tensioactivo, para llevar más allá o ayudar a la formación de la dispersión en agua. Los tensioactivos aniónicos son preferidos generalmente, aunque pueden usarse también tensioactivos anfóteros así como no iónicos. Pueden emplearse combinaciones y mezclas de diferentes tensioactivos. Una clase de tensioactivos aniónicos preferidos para uso en la presente invención son sulfatos de éter que están de acuerdo con la siguiente fórmula:



en la que: M representa un catión monovalente o fracción monovalente de catión de valencia mayor, preferiblemente, sodio o amonio, más preferiblemente amonio; p es un entero positivo que está preferiblemente entre 2 y 7; y R'' representa un fragmento alquilo o alquilarilo, más preferiblemente un fragmento alquilfenol. Independientemente, R'' preferiblemente tiene 8 a 30 y más preferiblemente tiene 15 a 20 átomos de carbono. Otros emulsificantes aniónicos adecuados disponibles comercialmente incluyen Dowfax™ 2A-1 (sal de sodio de difenil óxido disulfonato con grupo alquilo); Abex™ 26-5; Texapon™ E-12 y K-12; Rhodapex™ CO-128, -433, y -436 y EP-100, -110, -115, -120, y -227; Disponsil™ AES-13, y Aerosol™ OT (diocilsulfosuccinato de sodio), y Polystep™ B40 de Stepan.

Los agentes emulsificantes aniónicos individuales más preferidos son sales de lauril sulfato. La cantidad preferida de agentes emulsificantes aniónicos activos es de 0.1 a 5 % en peso, basada en el peso de la composición total de sólidos y es preferiblemente de 0.7 a 2 % en peso. En una realización, se usa un tensioactivo aniónico que puede formar polímeros para llevar más allá o ayudar en la formación de la dispersión en agua. Los tensioactivos aniónicos que pueden formar polímeros son ampliamente conocidos en la industria. Los requerimientos para los tensioactivos aniónicos que pueden formar polímeros usados en la presente invención son que posean estructura de tensioactivo aniónico adicionalmente a un grupo capaz de participar en la polimerización por radicales. El uso de un tensioactivo al polímero en la dispersión, lo cual mejora la estabilidad y reduce los niveles de tensioactivo libre requeridos. Los ejemplos de tensioactivos aniónicos que pueden formar polímeros incluyen aliloxi hidroxipropil sulfonato de sodio, y sales de nonilfenol etoxilato sulfato modificadas con propenilo, tales como Hitenol A-10, Hitenol BC-10 y Hitenol BC-05 (productos de DKS International, Inc.). Se prefieren particularmente Hitenol BC-10 e Hitenol BC-05.

De acuerdo con el propósito de la invención, como se realiza y describe ampliamente aquí, la invención comprende un proceso para hacer una dispersión epoxi, donde el proceso comprende los pasos de: (a) formación de la mezcla de resina epoxi - monómero con insaturación etilénica; (b) dispersión en agua de la mezcla del paso (a) con por lo menos un tensioactivo para formar una dispersión de partícula fina; y (c) polimerización del por lo menos un monómero con insaturación etilénica contenido en la dispersión de partícula fina, para formar una dispersión epoxi,

en la que antes del paso (c) se añade por lo menos un iniciador soluble en agua y/o por lo menos un iniciador soluble en orgánico.

Para iniciar la polimerización de los monómeros puede usarse esencialmente cualquier tipo de generador de radicales libres. Por ejemplo, pueden usarse compuestos químicos, luz ultravioleta o radiación que generan radicales libres. Puede añadirse un iniciador por radicales, para facilitar la polimerización del monómero con insaturación etilénica dentro de la micela de la dispersión que contiene epoxi. Pueden lograrse grados relativos de injerto, si acaso, entre el prepolímero epoxi y el monómero polimerizado, para suministrar pesos moleculares específicos y extremos con desempeño específico, mediante la selección cuidadosa del tipo de iniciador. Los iniciadores pueden ser añadidos en diferentes puntos en el proceso de formación de la dispersión. En una realización, el iniciador es soluble en orgánico, y es introducido en la fase orgánica antes de la dispersión en agua del prepolímero epoxi y monómero con insaturación etilénica. En otra realización, el iniciador es soluble en agua y es introducido después de la dispersión en agua de la mezcla de prepolímero epoxi / monómero con insaturación etilénica. En otra realización, se añaden tanto iniciadores solubles en orgánico como iniciadores solubles en agua.

En otra realización se introduce un iniciador soluble en orgánico después de formar la dispersión acuosa. En esta realización, el iniciador soluble en orgánico es añadido directamente o disuelto en un cosolvente y añadido por goteo a la dispersión.

Ejemplos de iniciadores adecuados solubles en orgánico incluyen peróxidos, peroxi ésteres así como compuestos azo solubles en orgánico. El peróxido de benzoilo es un ejemplo preferido. Ejemplos de iniciadores adecuados solubles en agua incluyen peróxido de hidrógeno, peróxido de tert-butilo, t-butil peroxoato, hidroperóxidos tales como t-butil hidroperóxido, persulfatos de metales alcalinos (sodio, potasio o litio) o de amonio; iniciadores azo tales como azobisisobutironitrilo o diclorhidrato de 2, 2'-azobis(2-amidinopropano); o mezclas de ellos. Son dos ejemplos preferidos persulfato de amonio y Vazo 68 WSP (disponible de E.I. DuPont de Nemours). En una realización, tales iniciadores pueden combinarse también con agentes reductores para formar un sistema redox. Ejemplos de agentes reductores incluyen sulfitos tales como meta bisulfito, o hiposulfito de metal alcalino, tiosulfato de sodio, o ácido isoascórbico, o formaldehído sulfoxilato de sodio. El precursor de radicales libres y agente reductor juntos, denominados aquí como un sistema redox, puede ser usado a nivel de 0.01% a 5%, basado en el peso de monómeros usados. Ejemplos de sistemas redox incluyen: t-butil hidroperóxido/formaldehído sulfoxilato de sodio/Fe(III); t-butil hidroperóxido/ácido isoascórbico /Fe(III); y persulfato de amonio/bisulfito de sodio/ hidrosulfito de sodio/Fe(III). En otra realización, se usa formaldehído sulfoxilato de sodio para iniciar la polimerización junto con por lo menos un surfactante aniónico, tal como sulfatos y sulfonatos en ausencia de peróxidos. La incorporación de grupos aniónicos terminales resultante de este método suministra un aumento en el nivel de estabilidad de la emulsión, así como del correspondiente baño de autodeposición. Son dos ejemplos adecuados la sal de nonilfenol etoxilato sulfato de amonio y lauril sulfato de sodio.

En una realización, la polimerización del monómero con insaturación etilénica es llevada a cabo con calor aplicado. Puede emplearse una amplia variedad de temperaturas y la temperatura óptima específica varía con cada iniciador.

Generalmente, los persulfatos son procesados a una temperatura de 75 a 90°C. Las temperaturas de proceso para peróxidos y compuestos azo son elegidas generalmente de modo que la rata de descomposición de semivida está en 1 a 120 minutos. De modo alternativo, los métodos de iniciación redox son ampliamente conocidos en la técnica por la cual puede conducirse la polimerización a condiciones ambiente o cercanas al ambiente.

Puede usarse un solvente como un medio para combinar la resina epoxi, monómero con insaturación etilénica, agente(s) de entrecruzamiento y componentes añadidos. Se cree que en la mayoría de los casos el componente solvente no contribuye con ninguna característica deseable a las composiciones finales de autodeposición. El componente solvente puede ser retirado de la emulsión mediante destilación bajo presión reducida. Sin embargo, en muchos casos los solventes no disminuyen los beneficios técnicos de las composiciones finales de autodeposición de acuerdo con la invención, y pueden ser dejados en la composición para autodeposición. Cualquier solvente residual así será eliminado normalmente durante las elevadas temperaturas halladas en la etapa de curado al final del proceso de autodeposición. Son solventes opcionales las mezclas de (i) hidrocarburos aromáticos con de 6 a 10 átomos de carbono y (ii) cetonas con de 3 a 8 átomos de carbono. Preferiblemente, la cantidad de solvente usado para mezclar los materiales es por lo menos 10 % en peso del peso combinado de los componentes, sin agua. Los solventes más preferidos son tolueno y metil isobutil cetona (MTBK).

Una composición para autodeposición de acuerdo con la invención comprende dispersión en agua de epoxi, como se describe aquí y puede contener también varios ingredientes adicionales. Tales ingredientes adicionales incluyen agentes de relleno, biocidas, agentes para control de espuma, pigmentos y colorantes solubles, y agentes para el control de flujo o la nivelación. Las composiciones de estos diferentes componentes pueden ser seleccionadas de acuerdo con las concentraciones de los correspondientes componentes usados en composiciones convencionales de autodeposición a base de resina epoxi, tales como las descritas en los documentos de EEUU 5,500,460, y 6,096,806.

Los aditivos de control de flujo o agentes de nivelación adecuados incluyen, por ejemplo, las sustancias acrílicas (poliacrilatos) conocidas en la técnica de los recubrimientos, tales como los productos vendidos bajo la marca comercial MODAFLOW™ de Solutia, así como otros agentes de nivelación tales como BYK-310 (de BYK-Chemie), PERENOLTM F-60 (de Henkel), y FLUORADTM FC-430 (de 3M).

Los pigmentos, componentes de relleno o colorantes solubles pueden ser seleccionados generalmente para composiciones de acuerdo con esta invención, de materiales establecidos como satisfactorios para usos similares en otras composiciones líquidas de autodeposición. Los materiales adecuados incluyen negro carbón, azul ftalocianina, verde ftalocianina, rojo quinacridona, amarillo hansa, y/o pigmento amarillo benzidiao, dióxido de titanio estable a los oxidantes y ácidos.

Para preparar una composición de baño de recubrimiento para autodeposición adecuada para el recubrimiento de un sustrato metálico mediante autodeposición, puede combinarse la dispersión epoxi descrita aquí anteriormente con por lo menos un componente acelerador de autodeposición, el cual es capaz de causar la disolución de metales activos (por ejemplo hierro) desde la superficie de sustrato metálico en contacto con la composición del baño.

Preferiblemente, la cantidad de acelerador presente es suficiente para disolver por lo menos 0.020 gramos de peso equivalente de iones metálicos por hora por decímetro cuadrado de superficie de contacto a una temperatura de 20°C. Preferiblemente, el(los) acelerador(es) son utilizados en una concentración efectiva para impartir a la composición del baño un potencial de oxidación-reducción que es por lo menos 100 milivoltios más oxidante que un electrodo estándar de hidrógeno. El componente acelerador de autodeposición es escogido preferiblemente de entre el grupo que consiste en ácido fluorhídrico y sus sales, ácido fluorosilícico y sus sales, ácido fluorotitanico y sus sales, iones férricos, ácido acético, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno, peroxi ácidos, ácido cítrico y sus sales y ácido tartárico y sus sales. Más preferiblemente, el acelerador comprende: (a) una cantidad total de iones fluoruro de por lo menos 0.4 g/L, (b) una cantidad de átomos disueltos de hierro trivalente que es por lo menos 0.003 g/l, (c) una fuente de iones hidrógeno en una cantidad suficiente para impartir a la composición para autodeposición un pH que es por lo menos 1.6 y no mayor a 5, y opcionalmente, (d) peróxido de hidrógeno.

El ácido fluorhídrico es preferido como una fuente tanto de iones fluoruro como también del pH adecuado. El fluoruro férrico puede suministrar tanto iones fluoruro como hierro trivalente disuelto. Los aceleradores compuestos por HF y FeF<sub>3</sub> son especialmente preferidos para uso en la presente invención.

Un proceso de recubrimiento de acuerdo con esta invención incluirá preferiblemente los pasos de: (a) puesta en contacto de un objeto con una superficie metálica activa, con la composición de autodeposición descrita previamente, por un tiempo suficiente para causar la formación de una película del prepolímero (cuya película puede contener también ciertos otros componentes de la composición de baño de autodeposición, particularmente el agente de entrecruzamiento de un espesor predeterminado sobre la superficie del metal, (b) separación de la superficie de metal recubierto del contacto con la composición de baño de autodeposición, (c) enjuague de la superficie de metal recubierto para retirar por lo menos algo de los componentes de la composición del baño absorbidos pero no adheridos, de la porción más adherentes del recubrimiento, y (d) calentamiento de la superficie enjuagada para formar un recubrimiento final curado. Sin querer estar unidos a la teoría, se cree que cuando el recubrimiento adherente húmedo es calentado, la resina epoxi y el agente de entrecruzamiento presente en la dispersión epoxi reaccionan para formar una matriz polimérica endurecida térmicamente.

Normalmente, preferiblemente una superficie metálica es desengrasada y enjuagada con agua, antes de aplicar una composición de autodeposición. Para la presente invención pueden usarse técnicas convencionales de limpieza y desengrasado de la superficie metálica que va a ser tratada de acuerdo con la invención. El enjuague con agua puede ser ejecutado mediante exposición a agua corriente, pero será ejecutado ordinariamente mediante inmersión por 10 a 120 segundos, o preferiblemente de 20 a 60 segundos, en agua a temperatura ambiente normal.

Para poner en contacto una superficie metálica con la composición de autodeposición de la presente invención, puede usarse cualquier método. Los ejemplos incluyen inmersión (por ejemplo mojadura), atomización o recubrimiento con rodillo. Usualmente se prefiere la inmersión.

Preferiblemente, el contacto entre una superficie metálica activa y las composiciones de baño de autodeposición de esta invención es por un tiempo entre 0.5 y 10 minutos, más preferiblemente entre 1 y 3 minutos. Preferiblemente el contacto es lo suficientemente largo para producir un espesor final de película de 10 a 50 µm (micrones), preferiblemente 18 a 25 µm (micrones).

Opcionalmente, en el enjuague usado después de terminar el contacto entre la superficie recubierta húmeda y el seno de la composición de baño de autodeposición, puede incluirse un reactivo capaz de causar reacciones adicionales deseables en o modificaciones de la película recubierta. Tal agente puede ser puesto en contacto también con la película recubierta húmeda, después del enjuague sólo con agua. Aunque las composiciones de baño de autodeposición de la invención producen generalmente películas recubiertas húmedas que pueden ser calentadas después del enjuague simple con agua de grifo o desionizada para dar películas finales de buena

calidad, puede mejorarse adicionalmente la resistencia a la corrosión del recubrimiento curado mediante enjuague con una solución acuosa que comprende un compuesto de metal alcalinotérreo, tal como nitrato de calcio, como se describió en el documento de EEUU No. 6,613,387.

5 El calentamiento final de la película autodepositada recubierta en húmedo, enjuagada y opcionalmente tratada posteriormente es preferiblemente a una temperatura mayor a 100°C. La temperatura de curado tiene que ser suficientemente alta de modo que ocurra reacción del agente latente de entrecruzamiento con los grupos funcionales epoxi e hidroxilo reactivos de la dispersión epoxi, presentes en la película autodepositada. En general, la temperatura final de calentamiento es seleccionada para secar y curar el recubrimiento a una temperatura dentro del intervalo de por lo menos 100°C a 300°C, más preferiblemente entre 130°C y 240°C, por un tiempo de 3 a 60 minutos, más preferiblemente por 10 a 30 minutos.

15 Si se desea, el calentamiento puede ser ejecutado en varias etapas. Por ejemplo, en una primera etapa que tarda de 5 a 15 minutos, el sustrato recubierto es calentado a un pico de temperatura de 55°C a 65°C para evaporar instantáneamente la mayoría del agua residual en el recubrimiento y en una segunda etapa, que tarda 30 a 50 minutos, el sustrato recubierto es calentado hasta un pico de temperatura de 175°C a 195°C. Preferiblemente el pico de temperatura es logrado en preferiblemente no más de 10 minutos después de haber completado la primera etapa de calentamiento.

20 Los recubrimientos de acuerdo con la invención son compatibles también con procesos de cocurado, en los que se aplica una pintura a un recubrimiento autodepositado deshidratado no curado y se curan las dos capas juntas, véase por ejemplo WO 2009088993.

25 Las composiciones de autodeposición empleadas en la presente invención pueden ser usadas para tratar superficies de hierro, zinc, aleación de hierro y aleación de zinc, y en particular porciones de acero de diferentes componentes tales como componentes laminares de automóviles y componentes de automóviles tales como parachoques, gatos, suspensiones de ballesta, componentes de suspensión y soportes, y componentes de muebles tales como rieles de cajones. Los recubrimientos de autodeposición son particularmente bien adecuados para muebles metálicos para interiores, que son sometidos a impactos superficiales y de uso, por ejemplo, gabinetes para archivo, estantes para archivo y escritorios.

35 Mediante la reducción del peso molecular del compuesto polimerizado, el recubrimiento puede ser mojado y resulta una apariencia más brillante. Como se describió anteriormente en el fundamento de la invención, existen muchas aplicaciones para un recubrimiento de composición autodepositada brillante, especialmente para vehículos hechos en países en desarrollo, donde todo lo que necesitan es el recubrimiento de autodeposición, sin nada adicional. En aquellos casos, si un recubrimiento brillante de autodeposición puede ser suficientemente bueno para sus estándares, la presente invención puede suministrarlo.

40 El estándar de prueba ASTM D523 es la prueba normal para medir brillo. En los ejemplos abajo, se notarán los valores de brillo respecto a 60°, y este es un valor de medida que viene del método de prueba ASTM D523 que es usado para evaluar la diferencia en brillo de películas secas de pulimentos en emulsión para pisos, cuando se mide la luz reflejada a un ángulo de 60°. Este método cubre la determinación del brillo especular a 60° de películas después de aplicación a un sustrato. El brillo especular es uno de varios atributos relacionados con la apariencia que producen la sensación de brillo.

#### 45 Ejemplos

A continuación se muestra un método de preparación de una base en miniemulsión para baño de recubrimiento autodepositado, y procesamiento y evaluación de los sustratos resultantes, usando miniemulsión serie Aquence 900 disponible comercialmente de Henkel Corporation, que utiliza procedimientos de polimerización, como sigue:

55 A un matraz de 2 litros limpio de 4 cuellos, equipado con agitador, suministro de nitrógeno, condensador y embudo de adición se añadieron a) 171.4 gramos de resina epoxi (ER) (resina epoxi sólida con un peso equivalente de epoxi cercano a 900), y b) 21.8 gramos de isocianato bloqueado (BI)(isocianurato de isofocon diisocianato bloqueado con caprolactama). Se agregó al matraz una mezcla homogénea de c) 56.5 gramos de estireno (STY), d) 51.0 gramos de n-butil acrilato (BA), e) 2.8 gramos de ácido metacrílico (MAA), f) 6.4 gramos de hidroxil etil metacrilato (HEMA), g) 54.5 gramos de metil metacrilato (MMA), y h)14.6 gramos de éster alcohol (2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol monoisobutirato propionato) (EA) y se mezcló hasta que se disolvieron la resina epoxi (resina epoxi sólida con el peso equivalente de epoxi alrededor de 900)(ER) y el isocianato bloqueado (isocianurato de isofocon diisocianato bloqueado con caprolactama)(BI). Durante un periodo de 10 minutos, mezclando se agregó al matraz con agitación una mezcla homogénea de i) 16.8 gramos de tensoactivo aniónico (lauril sulfato de amonio) (ALS) @28% NV y j) 578.1 gramos de agua desionizada (DI). Se retiró del matraz la dispersión cruda y se pasó a través de un M-110F Microfluidizer® (un producto de Microfluidics Corporation) a 612 atm (9,000 psi) a 681 atm (10,000 psi) para formar una miniemulsión en dispersión de partícula fina de entre 100 nm y 500 nm, donde se midió que el promedio de tamaño de partícula era ~250 nm.

Se cargó la dispersión o miniemulsión de partícula fina en un matraz de dos (2) litros bajo atmósfera de nitrógeno, equipado con un agitador, condensador y un acceso de nitrógeno, junto con embudos de adición. Entonces, se añadió una mezcla de k) 0.25 gramos de sulfato ferroso al 1%, l) 0.12 gramos de formaldehído sulfoxilato de sodio (SFS) y m) 5.0 gramos de agua desionizada respectivamente dentro del matraz, mezclando, y entonces se calentó a 55°C el contenido del matraz. Se añadió entonces al matraz bajo una rata uniforme, durante un periodo de tres horas, una mezcla de n) 1.2 gramos de formaldehído sulfoxilato de sodio y o) 10.2 gramos de agua desionizada. En la mitad del período de adición, se añadió una mezcla de p) 1.8 gramos de t-butil hidroperóxido (t-B), y q) 10.2 gramos de agua desionizada bajo una rata uniforme durante un periodo de 3 horas. Durante estas adiciones, se calentó entonces el contenido del matraz a 65°C.

Una vez estuvo completa la adición, se mantuvo a 65°C el contenido del matraz, por un periodo de una hora. La medición de sólidos finales fue de 36.4% en peso.

Preparación del baño de recubrimiento de un (1) litro:

En un primer paso para crear una emulsión de epoxi/acrílico modificada de modo aniónico y pasta de pigmento negro carbón, a 120.0 g de emulsión de epoxi/acrílico modificada de modo aniónico se añadieron 4.4g de pasta de pigmento negro con @ 40.5% de sólidos, y se dejó que los materiales se mezclaran por 10-60 minutos. Después, se formuló un baño de autodeposición en un recipiente de 1.0 litro, al cual se añadieron 40.0g de Starter 300 disponible comercialmente (incluyendo peróxido de hidrógeno,  $FeF_3$ , y HF) y 833.6 g de agua desionizada (DI), lentamente bajo agitación. Finalmente, se añadió la cantidad remanente de agua, y se mezcló el baño por una hora mientras se mantenía el baño bajo agitación durante todo el tiempo, mientras se medían y ajustaban los parámetros del baño. Los parámetros del baño fueron:

|    |                                 |                                       |
|----|---------------------------------|---------------------------------------|
| 25 | Valor redox                     | 275-425 mV                            |
|    | Lectura de Lineguard 101 meter  | 100-350 mA (microamperios)            |
|    | % total de no volátiles         | 1-10%                                 |
|    | Sólidos de recubrimiento húmedo | 20-50%                                |
|    | Titulación del iniciador        | 5-40 ml                               |
| 30 | Temperatura de baño             | -6.67 a -3.89°C (20-25°F)             |
|    | Conductividad                   | 1,200 - 4,500 $\mu S$ (micro Siemens) |

Recubrimiento:

35 Siguiendo procedimientos estándar para el recubrimiento de paneles: se recubrieron paneles de acero laminado en frío (CRS) en el baño, como sigue:

- A. limpieza
- B. enjuague con agua caliente
- 40 C. enjuague con agua desionizada
- D. tratamiento con baño Aquence Processing
- E. enjuague con agua
- F. tratamiento con enjuague Aquence® Reaction Rinse

45 Los paneles se curaron en horno a 50-200°C por un tiempo de horno de 10 a 40 minutos.

Evaluación:

El proceso para evaluación de los paneles es como sigue:

50 El espesor de película seca fue CRS 15-25  $\mu m$

Mediciones del brillo de película:

55 El brillo se mide con Horiba Brillo meter @ 600; un mayor valor indicó un acabado más brillante. Para medir las lecturas de brillo en los resultados de los ejemplos, una unidad de medición de brillo utiliza los procedimientos estándar de prueba ASTM D1455 y/o D523, y se siguieron esos procedimientos. Para medir el brillo bajo diferentes circunstancias, se envió una luz incidente a un ángulo de 60, 20 o 85 grados.

60 Los valores relativos pueden ser medidos como sigue:

- Alto brillo >80, y preferiblemente >90,
- Medio brillo >40,
- Bajo brillo, acabado mate <30

65

| Intervalo de brillo con 60° Brillo Meter | Angulo de medición de luz incidente |
|--|-------------------------------------|
| Si brillo Semi - 10 a 70 GU              | 60 °                                |
| Si brillo alto > 70 GU                   | 20 °                                |

Mediciones de suavidad de película:

5 Se midió la suavidad de la película con un medidor de aspereza, es decir un Sortronic 25 de Taylor Hobson Precision. El valor de suavidad Ra es medido en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ). Menores valores indican acabado más suave.

10 Puede prepararse un concentrado de baño de manera similar a la composición del baño, pero no incluye peróxido,  $\text{FeF}_3$ , o ácido fluorhídrico, incluido como parte del "Starter 300" disponible comercialmente para venta o envío. El concentrado de baño puede ser hecho de modo similar a la composición de recubrimiento, pero es hecho de otro modo sin incluir estos tres compuestos químicos. Más bien, todos los compuestos químicos listados aquí anteriormente refiriéndose a la composición de recubrimiento serían incluidos, excepto los componentes de Starter 300, es decir el peróxido,  $\text{FeF}_3$ , y/o ácido fluorhídrico. Aquellos pueden ser añadidos al concentrado y diluidos con agua para hacer la composición de baño para autodeposición, de acuerdo con la presente invención. La concentración del concentrado puede ser cualquiera desde 2 a más de 20 veces la concentración de la composición del baño.

20 Para cada ejemplo, el proceso de emulsión, procedimiento de preparación del recubrimiento y aplicación del recubrimiento ocurrió como se describió anteriormente, excepto lo establecido de modo diferente. Teniendo estos parámetros en mente, se tienen ahora los ejemplos como se modificaron de acuerdo con la presente invención:

Ejemplo 1 (3311-54).

25 En este ejemplo, se añadió un modificador de tiol glicerina para modificar la distribución de peso molecular de una miniemulsión base (Aquence 900 Series de Henkel Corporation, como se describió anteriormente) con 0.5% de tiol glicerina.

30 Se agregaron al proceso 2.0 g de mercaptano (tiol glicerina) (TG) justo antes del artículo (i) tensioactivo aniónico (lauril sulfato de amonio)(ALS) y (j) (agua DI) y se dejó continuar la mezcla por más de 10 minutos. El resto del proceso de emulsión, procedimientos de preparación de recubrimiento y aplicación de recubrimiento ocurrieron como se describió anteriormente.

Resultados sobre paneles recubiertos curados:

Brillo (60°): 92

Valor Ra: 0.3  $\mu\text{m}$

35 Ejemplo 2 (3311-152 b)

40 En este ejemplo, se añadió una nueva concentración de modificador de tiol glicerina para modificar la miniemulsión con 0.35% de tiol glicerina.

Tabla 1

|        | a     | b    | c    | d  | e   | f    | g    | h    | i    | j   | k                | l    | m  | n   | o  | p    | q  |
|--------|-------|------|------|----|-----|------|------|------|------|-----|------------------|------|----|-----|----|------|----|
|        | ER    | BI   | STY  | BA | MAA | HEMA | MMA  | EA   | ALS  | DI  | Fe <sup>2+</sup> | SFS  | DI | SFS | DI | t-B  | DI |
| Gramos | 171.4 | 21.8 | 56.5 | 51 | 2.8 | 6.4  | 54.5 | 14.6 | 16.8 | 580 | 0.1              | 0.05 | 5  | 1.1 | 20 | 1.56 | 20 |



Se añadieron 1.42 g de tío glicerina justo antes de la adición de los artículos i y j y se dejó mezclar por más de 10 minutos.

5

Resultados sobre los paneles recubiertos curados:

Brillo (60°): 92  
Valor Ra: 0.3 µm

10

Ejemplo 3 (3372-137 a)

En este ejemplo, se añadió una concentración diferente de modificador de tío glicerina para modificar la miniemulsión con sólo 0.2% de tío glicerina (0.2% TG). Véase tabla 2.

15

Tabla 2

|        | a  | b  | c   | d  | e   | f    | g   | h  | i   | j   | k                | l | m | n   | o  | p    | q  |
|--------|----|----|-----|----|-----|------|-----|----|-----|-----|------------------|---|---|-----|----|------|----|
|        | ER | BI | Sty | BA | MAA | HEMA | MMA | EA | SLS | DI  | Fe <sup>2+</sup> |   |   | SFS | DI | t-B  | DI |
| Gramos |    |    | 120 | 84 | 6   | 15   | 75  | 12 | 4.5 | 450 | 0.1              |   |   | 1.2 | 25 | 1.71 | 25 |

Siguiendo el mismo proceso del ejemplo 1, aunque se cambió el artículo (i) a tensioactivo aniónico diferente (dodecilbenceno sulfonato de sodio)(SDS).

20

Resultados sobre paneles recubiertos curados:

Brillo (60°): 90  
Valor Ra: 0.5 µm

25

Ejemplo 4 (3311-152a)

En este ejemplo, se añadió un nuevo modificador de dodecano tío para modificar la miniemulsión con 0.7% de dodecano tío. Véase tabla 3.

30

Tabla 3

|        | a     | b    | c    | d    | e   | f    | g    | h    | i | j   | k                | l    | m  | n    | o    | p   | q    |
|--------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|---|-----|------------------|------|----|------|------|-----|------|
|        | ER    | BI   | Sty  | BA   | MAA | HEMA | MMA  | EA   |   | DI  | Fe <sup>2+</sup> | SFS  | DI | SFS  | DI   | t-B | DI   |
| Gramos | 171.4 | 21.8 | 58.8 | 53.1 | 2.9 | 6.9  | 56.7 | 14.6 |   | 400 | 0.1              | 0.05 |    | 0.75 | 20.0 | 1.2 | 20.0 |

Adicionalmente, se reemplazó el artículo (i) con 16.3 g de tensioactivo aniónico de sodio, lauril sulfato de sodio (lauril sulfato de sodio)(SLS). Se agregaron 2.6 g de dodecano tiol (Aldrich) justo antes de agregar los artículos (i) y (j) y se mezcló por más de 10 minutos. Resultados sobre paneles recubiertos curados:

- 5 Brillo (60°): 68  
Valor Ra: 0.5 µm

Ejemplo 5 (3311-133a)

- 10 En este ejemplo, se añadió un nuevo modificador de etanol tiol para modificar la miniemulsión con 0.25% de etanol tiol. Véase Tabla 4.

Tabla 4

|        | a     | b    | c    | d    | e   | f    | g    | h    | i | j   | k                | l    | m  | n    | o    | p   | q    |
|--------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|---|-----|------------------|------|----|------|------|-----|------|
|        | ER    | BI   | Sty  | BA   | MAA | HEMA | MMA  | EA   |   | DI  | Fe <sup>2+</sup> | SFS  | DI | SFS  | DI   | t-B | DI   |
| Gramos | 121.8 | 22.7 | 58.8 | 35.4 | 1.9 | 4.5  | 37.8 | 10.1 |   | 400 | 0.1              | 0.05 |    | 0.75 | 20.0 | 1.2 | 20.0 |

Nuevamente, se reemplazó el artículo (i) con 12.8 g de tensioactivo aniónico (lauril sulfato de sodio)(SLS), y se añadió 0.63 g de etano tiol justo antes de agregar los artículos (i) y (j) y se mezcló por más de 10 minutos. Resultados sobre paneles recubiertos curados:

- 5 Brillo (60°): 49  
Valor Ra: 0.8 µm

Ejemplo 6 (3372-122b)

- 10 En este ejemplo, se añadió un iniciador y un reductor para modificar la miniemulsión con iniciador tert-butil peróxido de hidrógeno superior y reductor ácido ascórbico (Vc). Véase Tabla 5.

Tabla 5

|        |       |      |      |      |     |      |      |      |      |     |                  |   |    |     |      |     |    |
|--------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|------|-----|------------------|---|----|-----|------|-----|----|
|        | A     | B    | C    | d    | e   | f    | g    | h    | i    | j   | k                | l | m  | n   | o    | p   | q  |
|        | ER    | BI   | Sty  | BA   | MAA | HEMA | MMA  | EA   | ALS  | DI  | Fe <sup>2+</sup> |   | DI | Vc  | DI   | t-B | DI |
| Gramos | 171.4 | 21.8 | 56.5 | 51.0 | 2.8 | 6.4  | 54.5 | 14.6 | 15.7 | 580 | 0.24             |   |    | 3.6 | 30.0 | 5.1 | 30 |

# ES 2 639 469 T3

Se reemplazaron los artículos (n) y (p) por 3.6 gramos de ácido ascórbico y 5.1 g de t-butil peróxido de hidrógeno. Resultados sobre paneles recubiertos curados:

5 Brillo (60°): 75  
Valor Ra: 0.47 µm

Ejemplo 7 (Control 39090. No agente de transferencia de cadena (CTA).

Tabla 6

|        | a     | b    | c    | d    | e   | f    | g    | h    | i | j     | k                | l   | m  | n   | o    | p   | q    |
|--------|-------|------|------|------|-----|------|------|------|---|-------|------------------|-----|----|-----|------|-----|------|
|        | ER    | BI   | Sty  | BA   | MAA | HEMA | MMA  | EA   |   | DI    | Fe <sup>2+</sup> | SFS | DI | SFS | DI   | t-B | DI   |
| Gramos | 171.4 | 21.8 | 56.5 | 51.0 | 2.8 | 6.4  | 54.5 | 14.6 |   | 578.1 | 0.2              | 0.1 | 1  | 1.2 | 10.2 | 1.8 | 10.2 |

Resultados sobre paneles recubiertos curados:

Brillo (60°): 10-20

Valor Ra: 1.0-1.4 µm

#### 5 Ejemplo 8

La figura 1 muestra análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) comparando las distribuciones de peso molecular del ejemplo 7, un ejemplo comparativo, con ejemplos 2, 4 y 6. Nótese que la distribución de peso molecular de la composición de control de ejemplo 7 en la parte superior de la gráfica, Fig. 1A, muestra una distribución indeseablemente grande, mientras los tres (3) ejemplos 4, 2 y 6, respectivamente en orden descendente, Figs. 1B, 1C, y 1D, muestran una distribución mucho más estrecha de pesos moleculares (MW's).

Los resultados de GPC muestran que la modificación en los ejemplos 2, 4 y 6 suministró una significativa reducción en peso molecular y polidispersidad, o distribución de los pesos moleculares respecto con el control de ejemplo 7. Véase la Tabla 7, comparando el bajo peso molecular con la distribución de peso molecular:

Tabla 7

|                 | Peso molecular/ u (Daltons) | Polidispersidad / u (Daltons) |
|-----------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Control         | 100,000                     | 47                            |
| Adición de tiol | 16,000                      | 8                             |

#### 20 Ejemplo 9

Formulación 3372-137b, identificada como composición 3379-64 debida a un proceso diferente de polimerización, se le añadió (0.2% de mercaptano (tiol glicerina)(TG) hasta una polimerización en emulsión (es decir no miniemulsión) de inoculación regular.

Preparación de inoculación regular (es decir no miniemulsión):

Se agregaron 1 g de tensioactivo aniónico (dodecilbenceno sulfonato de sodio) (SDS) y 300 gramos de agua desionizada a un matraz de 4 cuellos, limpio de dos (2) litros equipado con un agitador y una conducción de nitrógeno. Dentro del matraz mencionado se cargó una mezcla de 4.0 gramos de butil acrilato, 3.0 g de metil metacrilato, y 5.0 g de estireno y se agitó por 10-20 minutos. Entonces se disolvieron 0.3g de persulfato de sodio en 10.0 g de agua desionizada y se añadió aquella mezcla al matraz anterior. Se calentó el matraz a 75 C por 30 a 60 minutos bajo una capa de nitrógeno.

Preparación de la pre-emulsión:

Pese 80.0 g de BA, 72.0 g de MMA, 115.0 g de estireno, 6.0 g de MAA, 15.0 g de HEMA, 0.67 de TG 90, 3.5 g de tensioactivo aniónico (dodecilbenceno sulfonato de sodio)(SDS), 185.0 g de agua DI, y 1.14g de t-BHPO en un recipiente limpio (plástico HDPE de un galón). Mezcle bien y agite vigorosamente hasta que se forme una pre-emulsión relativamente estable.

Alimentación de reductor: disuelva 0.8 g de SFS en 25.0 g de agua DI y coloque dentro de una bomba de alimentación automática con jeringa.

Agente de búsqueda: disuelva 0.2 g de SFS en 5.0 g de agua, 0.28g de t-BHPO en 5.0 g de agua DI en vasos separados.

Polimerización:

Alimente la pre-emulsión y reductor en un periodo de alimentación de 3 horas con una bomba separada de alimentación, a un matraz a 60°C. Una vez ha concluido las alimentaciones, mantenga por 30 minutos. Añada el agente de búsqueda en un periodo de 10 minutos. Mantenga por 2 horas adicionales@ 60°C. El % NV de la emulsión fue 35.8. Resultados sobre paneles recubiertos curados:

Brillo (60°): 62

Valor Ra: 1.04 µm

Se prepararon ejemplo 3 y ejemplo 9 usando la misma composición de monómero. Ambos contenían tiol glicerina a la misma carga. Por otro lado, se prepararon las emulsiones usando diferentes procesos, es decir polimerización en miniemulsión versus polimerización por inoculación regular (es decir no miniemulsión).

60

Tabla 8

| Emulsión           | Proceso  | Pico MW ( $\mu$ "Daltons") | % de área | Brillo a 60° (GU) | Valor Ra ( $\mu\text{m}$ ) |
|--------------------|--|----------------------------|-----------|-------------------|----------------------------|
| Ej. 3<br>3372-137a | Polimerización por miniemulsión                                      | 108345                     | 97.55     | 90                | 0.5                        |
| Ej. 9<br>3379-64   | Polimerización por inoculación regular<br>(es decir no miniemulsión) | 100328                     | 97.77     | 62                | 1.04                       |

5 Fig. 2: El análisis de cromatografía de permeación en gel (GPC) comparando los intervalos de distribución de peso molecular de los recubrimientos resultantes de ejemplo 3 a ejemplo 9, muestra que el recubrimiento del ejemplo 3 da una lectura de brillo mucho mayor y menor valor Ra, indicando una superficie más suave. Los resultados de los experimentos muestran que la brillantez y suavidad del recubrimiento resultantes de la presente invención mejoran grandemente sobre la composición de control. Los valores de brillo fueron consistentemente mayores a 90 GU, y la tabla anterior muestra que estos valores serían considerados como "alto brillo". Este valor de alto brillo representa una nueva composición que es adecuada y deseable para hacer recubrimientos de autodeposición brillantes, sin comprometer las otras propiedades deseables, incluyendo protección de barrera contra la humedad. Esto es muy ventajoso para algunas aplicaciones.

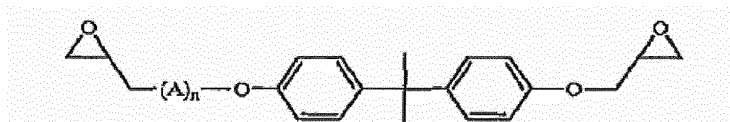
15

## REIVINDICACIONES

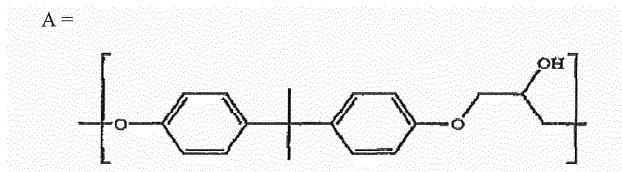
1. Una composición para autodeposición, que comprende:

- 5 por lo menos una dispersión epoxi que comprende: (i) una resina epoxi; (ii) por lo menos un monómero con insaturación etilénica copolimerizado en presencia de por lo menos un agente de transferencia de cadena, mediante  
 10 polimerización por miniemulsión; (iii) opcionalmente por lo menos un agente latente de curado y (iv) opcionalmente un agente coalescente;  
 agua; y  
 en la que por lo menos 75% en peso de dicha dispersión epoxi tiene un promedio ponderado de peso molecular en el intervalo de entre 25,000 a 1,000 u [Daltons], medidos por cromatografía de permeación en gel (GPC).

2. La composición de la reivindicación 1, en la que dicha resina epoxi se deriva de una o más resinas epoxi que están de acuerdo con la estructura química general:



donde:



20

y n es 0 o un entero entre 1 y 50.

3. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho monómero con insaturación etilénica es seleccionado de entre el grupo consistente en hidrocarburos vinil aromáticos, estireno, estirenos sustituidos, hidrocarburos vinil alifáticos, ácidos con insaturación etilénica, ácidos acrílico y metacrílico, alquil e hidroxil-alquil ésteres de ácidos con insaturación etilénica, butil acrilato, metil metacrilato, e hidroxietil metacrilato, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilamida, metacrilamida, y combinaciones de ellos.

4. La composición de la reivindicación 1, en la que dicho agente de transferencia de cadena es seleccionado de entre compuestos que contienen tiol.

5. La composición de la reivindicación 4, en la que la concentración de compuestos que contienen tiol es por lo menos 0.01 % y no mayor a 10.00%.

6. La composición de la reivindicación 4 o 5, en la que el compuesto que contiene tiol es seleccionado de entre tiol glicerina, dodecano tiol, etanol tiol, triclorometano, y combinaciones de ellos.

7. Un método de recubrimiento de un sustrato metálico que comprende:

- Recubrimiento de un sustrato metálico realizado en un baño, limpiando primero el sustrato, y enjuagando con agua seguido por un paso de enjuague con agua desionizada;  
 tratamiento con la composición del baño de autodeposición de la reivindicación 6 y enjuague con agua;  
 opcionalmente tratamiento con un enjuague de reacción; y  
 curado en horno a una temperatura elevada de 50 a 200°C por un periodo de tiempo de 10 a 40 minutos en horno para formar un sustrato metálico recubierto.

8. Un artículo de manufactura que comprende el sustrato metálico recubierto, recubierto de acuerdo con la reivindicación 7.

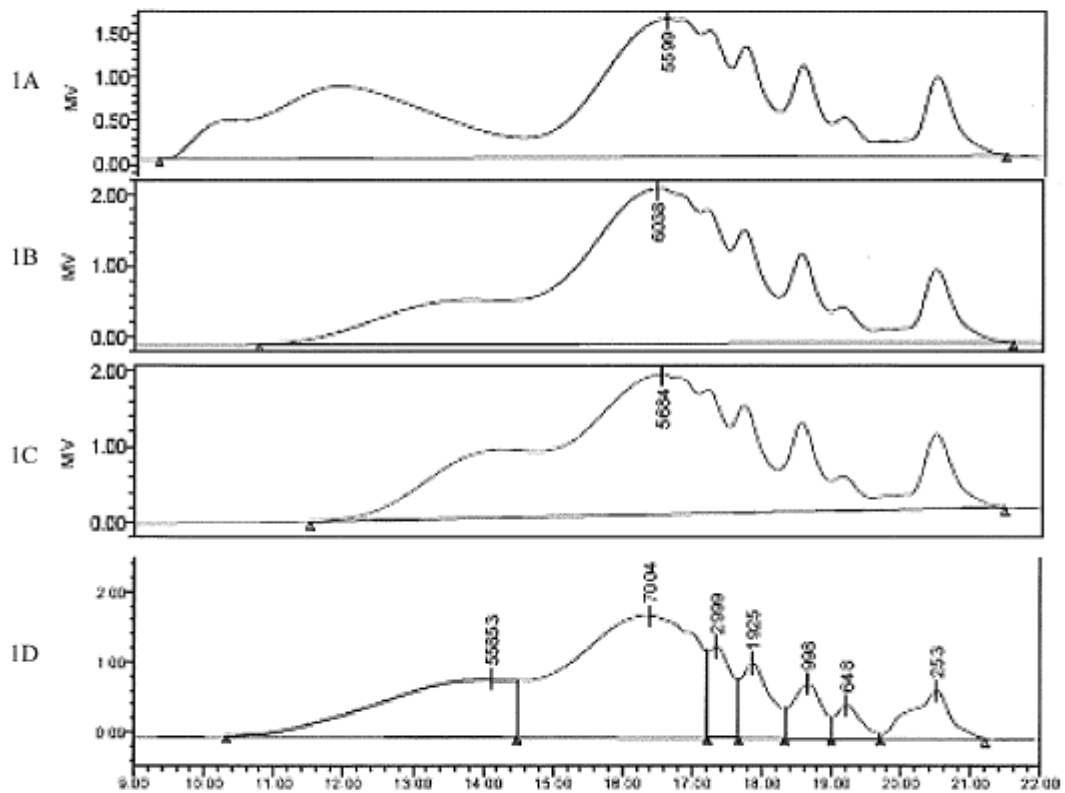
50



**FIG. 1**

**Reporte del resultado GPC**

THF(stab); 1 ml/min; Columnas 2xPoliPoro; Detección de RI; Temp. 35C; Calibración de PS estrecho

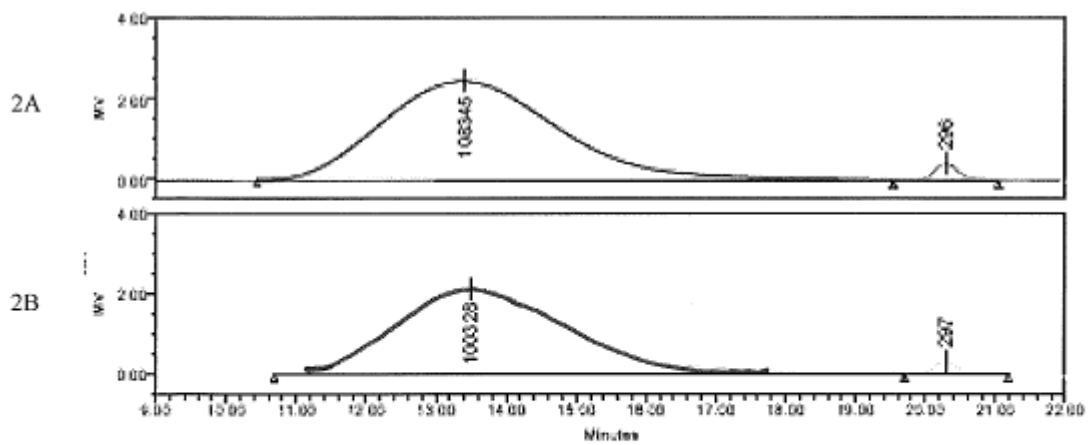


- 1A ——— TD-3002-BB lote 39090;
- 1B ——— Emulsión XQ3311-152a
- 1C ——— Emulsión XQ3311-152b
- 1D ——— Emulsión 3372-122b;

**FIG. 2**

**Cromatogramas GPC/RI**

Perfiles de índice de refracción de GPC con pico pesos moleculares (Mp)  
 THF(s); 1ml/min; Detección de RI, Columnas 2xPoliPoro+guard; Co/RI Temp 35C, Calibración de PS estrecho



2A — Emulsión [13] 3372-137a; inyección 1; Resultado Id 15164  
 2B — Emulsión [14] 3379-84; inyección 1; Resultado Id 15168