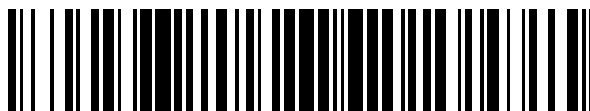


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 779**

51 Int. Cl.:

**C25D 13/12** (2006.01)

**C09D 5/44** (2006.01)

**C09D 5/24** (2006.01)

**H01B 1/20** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2014 PCT/US2014/046101**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15006534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2014 E 14744720 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 3019564**

54 Título: **Sustratos compuestos electroconductores revestidos con composiciones de revestimiento electrodepositables y métodos de preparación de los mismos**

30 Prioridad:

**12.07.2013 US 201313940943**

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

**30.11.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MORAVEK, SCOTT J.;  
PEFFER, ROBIN M. y  
MAYO, MICHAEL A.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 644 779 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

Sustratos compuestos electroconductores revestidos con composiciones de revestimiento electrodepositables y métodos de preparación de los mismos

### Campo de la invención

La presente invención se refiere a sustratos revestidos que comprenden sustratos compuestos que tienen composiciones filmógenas depositadas por electroforesis sobre los mismos.

### Antecedentes de la invención

Los fabricantes de automóviles están actualmente bajo presión para incrementar la economía del combustible de los vehículos que producen y para reducir su huella de carbono en el proceso de fabricación. Existen una serie de dificultades a la hora de lograr ambos aspectos de una forma económica a la vez que se mantiene la calidad.

Los fabricantes de automóviles están buscando materiales de menor peso para las partes de la carrocería de los vehículos, así como para el procesamiento simplificado, entre otros procedimientos.

Los materiales de menor peso incluyen generalmente plástico y compuestos, pero estos sustratos son frecuentemente sensibles a las altas temperaturas que son habitualmente necesarias para curar los revestimientos protectores y decorativos aplicados a los sustratos. Muchos de los plásticos propuestos se deforman a temperaturas tan bajas como 121,1 °C. Además, muchos de estos sustratos no son sistemáticamente electroconductores sobre sus superficies de modo que se puede aplicar uniformemente un revestimiento por electroforesis, dando como resultado una cobertura no uniforme.

Sería deseable proporcionar sustratos electroconductores, de peso ligero recubiertos por electroforesis con composiciones que sean curables a temperaturas que puedan soportar los sustratos sin deformación o pérdida de otras propiedades y que muestren una cobertura de revestimiento consistente sobre la superficie del sustrato.

### Sumario de la invención

La presente invención se refiere a un sustrato revestido que comprende:

- A) un sustrato compuesto electroconductor que comprende una matriz resinosa reforzada con fibras, y
- B) una capa de revestimiento curada depositada por electroforesis en al menos una superficie del sustrato, en el que la capa de revestimiento curada se deposita a partir de una composición de revestimiento electrodeponible, curable que comprende:

- (1) un componente de resina que contiene una resina catiónica o aniónica que contiene hidrógeno activo que comprende un polímero de tipo acrílico, poliéster, poliuretano y/o polímero de poli-epóxido y
- (2) un agente de curado.

La presente invención se refiere adicionalmente a un proceso para revestir un sustrato electroconductor de plástico que comprende depositar por electroforesis en el sustrato la composición de revestimiento electrodeponible curable descrita anteriormente y calentar el sustrato recubierto a una temperatura inferior a 121,1 °C durante un tiempo suficiente para curar el revestimiento electrodepositado sobre el sustrato.

### Descripción detallada de la invención

Cuando no se indique en los ejemplos operativos, o donde se indique de otra manera, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, etc. usados en la memoria descriptiva y reivindicaciones se entiende que son modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se van a obtener por la presente invención. En última instancia, y no como un intento para limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico al menos se debe interpretar según el número de dígitos significativos dados y aplicando las técnicas de redondeo ordinarias.

Aunque los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, inherentemente contiene ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus mediciones de prueba respectivas.

También, se debe entender que cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria debe incluir todos los subintervalos abarcados en la presente memoria. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya

todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tenga un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o inferior a 10,

Como se usa en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, los artículos “un”, “una”, “el” y “la” incluyen referentes plurales a menos que se limite expresamente e inequívocamente a un referente.

Las diversas realizaciones y ejemplos de la presente invención según son presentadas en la presente memoria se entiende que cada una no son limitantes con respecto al alcance de la invención.

Como se usa en la siguiente descripción y reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados a continuación:

Por “polímero” se entiende un polímero que incluye homopolímeros y copolímeros y oligómeros. Por “material compuesto” se entiende una combinación de dos o más materiales diferentes.

El término “curable”, como se usa por ejemplo en relación con una composición curable, significa que la composición indicada es polimerizable o reticulable a través de grupos funcionales, por ejemplo, por medios que incluyen, pero no se limitan a, térmico (incluyendo curado ambiental), catalítico, haz de electrones, iniciación por radicales libres químicos y/o fotoiniciación tal como por exposición a luz ultravioleta u otra radiación actínica.

El término “curar”, “curado” o términos similares, como se usa en relación con una composición curada o curable, por ejemplo una “composición curada” de alguna descripción específica, significa que al menos una parte de los componentes polimerizables y/o reticulables que forman la composición curable se polimeriza y/o se retícula. Adicionalmente, el curado de una composición polimerizable se refiere a someter dicha composición a condiciones de curado tal como pero sin limitarse a curado térmico, lo que conduce a la reacción de los grupos funcionales reactivos de la composición, y da por resultado la polimerización y formación de un polimerizado. Cuando una composición polimerizable se somete a condiciones de curado, después de la polimerización y después de que se produzca la reacción de la mayoría de los grupos reactivos, la velocidad de reacción de los grupos reactivos que no han reaccionado restantes es progresivamente más lenta. La composición polimerizable se puede someter a condiciones de curado hasta que se cure al menos parcialmente. La expresión “curado al menos parcialmente” significa someter la composición polimerizable a condiciones de curado, en la que se produce la reacción de al menos una parte de los grupos reactivos de la composición para formar un polimerizado. La composición polimerizable también se puede someter a condiciones de curado de tal modo que se logra un curado sustancialmente completo y en la que el curado adicional no da por resultado ninguna mejora adicional significativa en las propiedades del polímero, tal como el endurecimiento.

El término “reactivo” se refiere a un grupo funcional capaz de someterse a una reacción química consigo mismo y/u otros grupos funcionales espontáneamente o tras la aplicación de calor o en presencia de un catalizador o mediante cualquier otro medio conocido por aquellos expertos en la materia.

Por “básicamente exenta” de un material se entiende que la composición tiene solo cantidades trazas o incidentales de un material dado, y que el material no esté presente en una cantidad suficiente para afectar a ninguna de las propiedades de la composición.

La presente invención proporciona sustratos revestidos que comprenden sustratos electroconductores y una capa de revestimiento depositada por electroforesis en al menos una parte de la superficie del sustrato. Los ejemplos de sustratos adecuados incluyen materiales de plástico o compuestos electroconductores. Dichos sustratos son frecuentemente sensibles al calor; un sustrato sensible al calor se puede definir como cualquier sustrato que tenga un cambio en las propiedades físicas y/o químicas cuando se expone a una cierta temperatura umbral, habitualmente durante un período de tiempo específico. Para los propósitos de la presente invención, por “sensible al calor” se entiende que el sustrato muestra una temperatura de distorsión térmica a aproximadamente 120 °C, frecuentemente 107 °C.

Los sustratos adecuados incluyen sustratos elastoméricos o de plástico tales como aquellos que se encuentran en los vehículos a motor. Por “plástico” se entiende cualquiera de los materiales no conductores sintéticos termoplásticos o termoendurecibles, incluyendo olefinas termoplásticas tales como polietileno y polipropileno, uretano termoplástico, policarbonato, compuesto de moldeo de láminas termoendurecibles, compuesto de moldeo por reacción-inyección, materiales a base de acrilonitrilo, nylon y similares. Los sustratos compuestos que comprenden una matriz resinosa tal como una o más de polipropileno, tereftalato de polibutileno, poliestireno, polianilina, polipirrol, poliepóxido, poli(metacrilato de metilo), poliuretano, y policarbonato, reforzados con fibras se orientan generalmente como hebras, hilados multicapa, láminas tejidas, o trenzados. En realizaciones particulares, las fibras son electroconductoras y comprenden al menos una de fibras de acero inoxidable, fibras de cobre, fibras de níquel, fibras de plata, fibras de aluminio, fibras de vidrio metalizadas y fibras de carbono. El material compuesto se puede formar en capas, pero generalmente las fibras son abarcadas por la matriz resinosa.

Además de una matriz resinosa reforzada con fibras que puede o no ser electroconductora, el sustrato compuesto electroconductor puede comprender además una carga de partículas electroconductoras distribuida por toda la matriz resinosa. Ejemplos de tales cargas electroconductoras incluyen partículas zinc, ferrofósforo, tungsteno, carbono, níquel, aluminio, cobre, hierro, acero, disulfuro de molibdeno, óxido de hierro, dióxido de titanio dopado con antimonio, dióxido de titanio dopado con níquel, grafito, plata y aluminio. Se pueden usar una o más de estas cargas.

Los sustratos son más frecuentemente sustratos automotrices exteriores compuestos o de plástico, en particular, partes de carrocería de automóviles tales como capós, cubiertas, salpicaderas, paneles de puerta, techos, defensas y similares.

Antes de depositar cualquiera de las composiciones de tratamiento o de revestimiento en la superficie del sustrato, es práctica común, aunque no necesario, eliminar la materia extraña de la superficie limpiando y desengrasando minuciosamente la superficie. Tal limpieza se lleva a cabo generalmente después de la formación del sustrato en una forma de uso final. La superficie del sustrato se puede limpiar por medios físicos o químicos, tales como raspar mecánicamente la superficie o limpiar/desengrasar con agentes de limpieza alcalinos o ácidos comercializados que son bien conocidos por aquellos expertos en la materia, tales como metasilicato de sodio e hidróxido de sodio. Un ejemplo no limitante de un agente de limpieza es CHEMKLEEN 163, un limpiador alcalino comercializado de PPG Industries, Inc.

Después de la etapa de limpieza, el sustrato se puede enjuagar con agua desionizada o una solución acuosa de agentes de enjuague con el fin de eliminar cualquier residuo. El sustrato se puede secar al aire, por ejemplo, usando una cuchilla de aire, evaporando el agua por breve exposición del sustrato a una temperatura elevada (con la condición de que la temperatura no sea tan alta como para inducir la deformación) o haciendo pasar el sustrato entre rodillos escurridores.

El sustrato al cual se aplica la composición del revestimiento puede ser una superficie limpia, sin pintar; se puede pretratar con una o más composiciones de pretratamiento, y/o se puede pre-pintar con una o más composiciones de revestimiento, imprimadores, etc., aplicados por cualquier método adecuado.

En ciertas realizaciones, el sustrato compuesto electroconductor comprende una capa de revestimiento electroconductora depositada sobre la superficie del sustrato. Tales capas de revestimiento contienen generalmente pigmentos electroconductores. Los ejemplos de las composiciones que se pueden usar como capas de revestimiento electroconductoras incluyen composiciones promotoras de adhesión, tal como una composición que comprende:

- (a) una poliolefina halogenada;
- (b) un polímero filmógeno diferente de la poliolefina (a) y
- (c) un pigmento electroconductor.

Los promotores de adhesión adecuados incluyen, por ejemplo, promotores de adhesión de poliolefina clorada tales como los descritos en las Patentes US-4.997.882; US-5.319.032 y US-5.397.602, incorporadas íntegramente como referencia en la presente memoria. Otros revestimientos promotores de adhesión útiles se describen en la Patente de los Estados Unidos N.º 6.001.469 (una composición de revestimiento que contiene un polímero de polidieno polihidroxilado saturado que tiene grupos hidroxilo terminales), la Patente US-5.863.646 (una composición de revestimiento que tiene una mezcla de un polímero de polidieno polihidroxilado saturado y poliolefina clorada) y la Patente US-5.135.984 (una composición de revestimiento que tiene un material promotor de adhesión obtenido por reacción de una poliolefina clorada, anhídrido de ácido maleico, polibutadieno hidrogenado modificado con acrílo o metacrilo que contiene al menos un grupo acríloilo o grupo metacriloilo por molécula unitaria, y peróxido orgánico), las cuales se incorporan íntegramente como referencia en la presente memoria.

Los pigmentos electroconductores adecuados incluyen pigmentos de negro de carbón eléctricamente conductores. En general los negros de carbón pueden ser cualquiera de uno o una mezcla de negros de carbón que van desde aquellos que son conocidos como negros de carbón conductores superiores, es decir aquellos con una área superficial BET mayor que 500 m<sup>2</sup>/gramo y número de adsorción DBP (determinado de acuerdo con ASTM D2414-93) de 200 a 600 ml/100 g hasta aquellos con números DBP inferiores en el orden de 30 a 120 ml/100 gramos tales como aquellos con los números DBP de 40 a 80 ml/100 gramos.

Los ejemplos de negros de carbón electroconductores comercializados incluyen Cabot Monarch<sup>TM</sup> 1300, Cabot XC-72R, Black Pearls 2000 y Vulcan XC 72 vendidos por Cabot Corporation; Acheson Electrodag<sup>TM</sup> 230 vendido por Acheson Colloids Co.; Columbian Raven<sup>TM</sup> 3500 vendido por Columbian Carbon Co.; y Printex<sup>TM</sup> XE 2, Printex 200, Printex L y Printex L6 vendidos por DeGussa Corporation, Pigments Group. Los negros de carbón adecuados también incluyen partículas de negro de carbón de estructura alta tal como negro de acetileno y negro de horno de aceite. Los ejemplos particulares incluyen partículas de negro de carbón que tienen un tamaño de partícula (d<sub>50</sub>) de 100 nm o más pequeño, un área superficial específica de nitrógeno de 10-5.000 m<sup>2</sup>/g, una velocidad de absorción de aceite DBP de 50 cm<sup>3</sup>/100 g o mayor y que produce 2 % o menos de gas de desorción con calentamiento a 950 °C.

También, se pueden usar pigmentos de sílice eléctricamente conductores. Los ejemplos incluyen AEROSIL 200 vendido por Japan Aerosil Co., Ltd., y SYLOID® 161, SYLOID® 244, SYLOID® 308, SYLOID® 404 y SYLOID® 978 todos disponibles de Fuji Davison Co., Ltd.

- 5 Otros pigmentos eléctricamente conductores que se pueden usar son, por ejemplo, polvos de metal tales como aluminio, cobre o acero especial, disulfuro de molibdeno, óxido de hierro, por ejemplo, óxido de hierro negro, dióxido de titanio dopado con antimonio y dióxido de titanio dopado con níquel.

10 También son útiles las partículas revestidas con metales tales como cobalto, cobre, níquel, hierro, estaño, zinc y combinaciones de los mismos. Las partículas adecuadas que se pueden revestir con los metales mencionados anteriormente incluyen alúmina, aluminio, poliéster aromático, nitrato de boro, cromo, grafito, hierro, molibdeno, neodimio/hierro/boro, cobalto de samario, carburo de silicio, acero inoxidable, diboruro de titanio, tungsteno, carburo de tungsteno, y partículas de dióxido de zirconio. Tales partículas revestidas con metal son comercializados por Advanced Ceramics Corp.

15 Otras partículas revestidas con metal que se pueden usar como pigmentos electroconductores incluyen microglobos de cerámica, fibras de vidrio trituradas, polvo y escamas de grafito, nitrato de boro, escamas de mica, polvo y escamas de cobre, polvo y escamas de níquel, aluminio revestido con metales tales como revestimientos de carbono, cobre, níquel, paladio, silicio, plata y titanio. Estas partículas están generalmente revestidas con metal  
20 utilizando técnicas de deposición en vacío en lecho fluidizado. Tales partículas revestidas con metal son comercializados por Powdermet, Inc. Se pueden usar mezclas de diferentes pigmentos electroconductores.

25 En una realización de la presente invención, el pigmento electroconductor se puede seleccionar de al menos uno de ferrofósforo, zinc, tungsteno y mezclas de los mismos. El pigmento conductor se dispersa generalmente en los componentes poliméricos de tal manera que la relación entre el peso del pigmento conductor y el polímero en la composición promotora de adhesión está dentro del intervalo de 1,0 a 6,0:1. En otra realización de la presente invención, el zinc y el ferrofósforo se usan cada uno solos o en combinación. En una realización particular, ya sea el zinc o el ferrofósforo se usan como el único pigmento conductor. En una realización alternativa de la presente  
30 invención, se emplean mezclas de zinc y tungsteno. Cuando se usa, el tungsteno se dispersa en los componentes poliméricos de tal modo que la relación en peso entre el pigmento conductor y el polímero en la composición promotora de adhesión está dentro del intervalo de 0,1 a 4,0:1, generalmente, dentro del intervalo de 0,75 a 1,25:1. Se pueden usar si se desea niveles más altos de tungsteno. Aunque se espera que los intervalos más altos de tungsteno también sean efectivos para los propósitos de la presente invención, el precio del tungsteno puede hacer que el uso de altos niveles de tungsteno pueda ser costoso para la mayoría de las aplicaciones.

35 Los pigmentos de zinc adecuados son comercializados por ZINCOLI GmbH con el nombre comercial ZINCOLIS® 620 o 520. Los pigmentos de fosforo de hierro adecuados, también denominados ferrofósforo, son comercializados por Occidental Chemical Corporation con el nombre comercial FERROPHOS™.

40 Otros ejemplos de composiciones que se pueden usar como capas de revestimiento electroconductoras en el sustrato compuesto incluyen composiciones de imprimación electroconductoras (por ejemplo, soldables) tal como una composición que comprende:

- (A) un aglutinante resinoso y  
45 (B) al menos uno de los pigmentos electroconductores indicados anteriormente, dispersados en el aglutinante resinoso; en el que el aglutinante resinoso (A) comprende (1) al menos un polímero que contiene grupos funcionales reactivos y (2) al menos un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales en el polímero (1).

50 El aglutinante resinoso de la composición de imprimación electroconductoras comprende un polímero que contiene un grupo funcional en el que el grupo funcional es reactivo con los mismos u otros grupos funcionales en el aglutinante resinoso para formar un revestimiento termoendurecible reticulado durante el curado. Ejemplos de tales grupos funcionales incluyen pero no se limitan a grupos hidroxilo, amina, carbamato, carboxilo, epoxi y urea. Generalmente, el polímero que contiene un grupo funcional comprende polímeros que contienen epoxi y polímeros que contienen  
55 epoxi fosfatizado.

Los polímeros que contienen un grupo epoxi útiles tienen al menos un grupo epoxi u oxirano en la molécula, tal como éteres de poliglicidilo de alcoholes polihídricos. Los éteres de poliglicidilo útiles de alcoholes polihídricos se pueden formar haciendo reaccionar epihalohidrinatas similares a epibromhidrina, diclorhidrina y epiclorhidrina con  
60 alcoholes polihídricos, tales como alcoholes dihidricos, en presencia de un catalizador de condensación y deshidrohalogenación alcalino. El catalizador de condensación y deshidrohalogenación alcalino adecuado incluye hidróxido de sodio o hidróxido de potasio.

Los alcoholes polihídricos adecuados pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Ejemplos no limitantes de alcoholes polihídricos aromáticos adecuados incluyen fenoles que son preferiblemente al menos fenoles dihidricos. Otros alcoholes polihídricos aromáticos útiles incluyen dihidroxibencenos, por ejemplo resorcinol, pirocatecol e

hidroquinona; bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano; 4,4-dihidroxibenzofenona; bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano; bis(2-hidroxifenil)metano; 1,5-hidroxinaftaleno; 4- isopropilideno bis(2,6-dibromofenol); 1,1,2,2-tetra(p-hidroxi-fenil)-etano; 1,1,3-tris(p-hidroxifenil)-propano; resinas novolac; Bisfenol F; bisfenoles de cadena larga y 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, es decir, Bisfenol A.

Los ejemplos no limitantes de alcoholes polihídricos alifáticos incluyen glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butilenglicol, 2,3-butilenglicol, pentametilenglicol, polioxialquilenglicol; polioles tales como sorbitol, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, eritritol y trimetilolpropano y mezclas de los mismos. Un ejemplo de un alcohol cicloalifático adecuado es ciclohexanodimetanol.

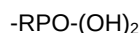
En ciertas realizaciones de la presente invención, el polímero que contiene el grupo epoxi en el cebador electroconductor tiene al menos dos grupos epoxi por molécula y funcionalidad aromática o cicloalifática, la cual puede mejorar la adhesión a un sustrato de metal. Además, el polímero que contiene el grupo epoxi puede tener un peso molecular promedio en número ("Mn") que varía de 220 a 25.000, determinado mediante cromatografía de permeación en gel.

Los polímeros que contienen grupo epoxi útiles pueden incluir aquellos descritos en las Patentes US-5.294.265; US-5.306.526 y US-5.653.823, las cuales se incorporan como referencia en la presente memoria. Otros materiales que contienen grupo epoxi útil pueden incluir polímeros acrílicos con funcionalidades epoxi, ésteres de glicidilo de ácidos carboxílicos y mezclas de los mismos. Ejemplos de polímeros que contienen un grupo epoxi comercializados adecuados pueden incluir aquellos que están disponibles en Momentive Specialty Chemicals Inc. con el nombre comercial EPON® (por ejemplo, EPON® 836, EPON® 828, EPON® 1002F y EPON® 1004F).

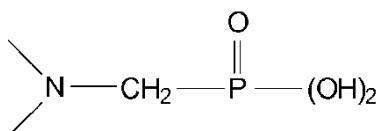
Los polímeros que contienen un grupo fosfatizado comprenden generalmente un producto de reacción de un polímero que contiene un grupo epoxi con un compuesto que contiene grupos de ácido fosforoso. Habitualmente, el producto de reacción resultante comprende grupos funcionales reactivos.

El compuesto que contiene grupos de ácido fosforoso que se hace reaccionar con el polímero que contiene un grupo epoxi puede comprender ácidos fosfónicos, ácido fosforoso, ácidos fosfóricos (que se emplean generalmente) incluyendo super- y poli- y mezclas de los mismos.

Ejemplos de ácidos fosfónicos adecuados incluyen aquellos que tienen al menos un grupo de la estructura:

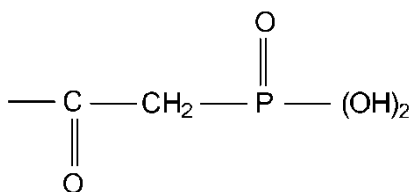


donde R es -C-, habitualmente CH<sub>2</sub> y generalmente O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-. Ejemplos no limitantes de ácidos fosfónicos adecuados incluyen ácido 1-hidroxietiliden-1,1-difosfónico, ácidos metilen-fosfónico y ácidos alfa-aminometilen-fosfónico que contienen al menos un grupo de la estructura:



tal como ácido (2-hidroxietil)aminobis(metilen-fosfónico), ácido isopropilaminobis(metilen-fosfónico) y otros ácidos aminometilen-fosfónicos divulgados en la Patente US-5.034.556 en la columna 2, línea 52 a la columna 3, línea 43, la cual se incorpora como referencia en la presente memoria.

Otros ácidos fosfónicos útiles incluyen ácidos alfa-carboximetilen-fosfónicos que contienen al menos un grupo de la estructura:



Ejemplos no limitantes de ácidos fosfónicos adecuados pueden incluir ácido bencilaminobis(metilen-fosfónico), ácido cocoaminobis(metilen-fosfónico), ácido trietilsililpropilamino(metilen-fosfónico) y ácido carboxietil-fosfónico.

La relación equivalente entre el compuesto que contiene grupos ácido fosforoso y el polímero que contiene grupo epoxi puede estar dentro del intervalo de 0,3 a 5,0:1, habitualmente de 0,5 a 3,5:1. El polímero que contiene grupo epoxi y el compuesto que contiene grupos ácido fosforoso se pueden hacer reaccionar entre sí mediante cualquier

método conocido por los expertos en la materia.

Los grupos funcionales asociados con el producto de reacción del polímero que contiene el grupo epoxi y el compuesto que contiene grupos ácido fosforoso son grupos hidroxilo incluyendo grupos hidroxilo ácidos o grupos hidroxilo y grupos epoxi dependiendo de la relación equivalente entre el compuesto que contiene grupos ácido fosforoso y el polímero que contiene grupo epoxi.

El aglutinante resinoso del cebador electroconductor también puede comprender un agente de curado que tiene grupos funcionales que son reactivos con los grupos funcionales del producto de reacción descrito anteriormente. El agente de curado se puede seleccionar de al menos uno de aminoplastos, poliisocianatos, incluyendo isocianatos bloqueados, poliácidos, materiales funcionales de ácido organometálico, poliaminas, poliamidas y mezclas de cualquiera de los anteriores dependiendo de la identidad de los grupos funcionales en el producto de reacción.

Se pueden obtener aminoplastos útiles a partir de la reacción de condensación de formaldehído con una amina o amida. Ejemplos no limitantes de aminas o amidas adecuadas incluyen melamina, urea y benzoguanamina.

Aunque los productos de condensación obtenidos de la reacción de los alcoholes y formaldehído con melamina, urea o benzoguanamina son mucho más comunes, se pueden usar condensados con otras aminas o amidas. Por ejemplo, se pueden usar los condensados de aldehído de glicolurilo, que producen un producto cristalino de alta fusión útil en los revestimientos en polvo. El formaldehído es el aldehído más frecuentemente usado, pero también se pueden usar otros aldehídos tales como acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído.

El aminoplasto puede contener grupos iminio y metilol. En ciertos casos, al menos una parte de los grupos metilol se pueden eterificar con un alcohol para modificar la respuesta de curado. Cualquier alcohol monohídrico como metanol, etanol, alcohol n-butilico, isobutanol y hexanol se pueden emplear para este propósito. Ejemplos no limitantes de resinas de aminoplasto adecuadas son comercializados por Cytec Industries, Inc., con el nombre comercial CYMEL® y por Solutia, Inc., con el nombre comercial RESIMENE®. Ejemplos específicos de aminoplastos adecuados incluyen CYMEL® 385 (para composiciones a base de agua), condensados de formaldehído de melamina con funcionalidad imino CYMEL® 1158, y CYMEL® 303.

Otros agentes de curado adecuados para su uso en las composiciones de cebador electroconductor incluyen agentes de curado de poliisocianato. Como se usa en la presente memoria, el término "poliisocianato" se pretende que incluya poliisocianatos bloqueados (o protegidos), así como poliisocianatos no bloqueados. El poliisocianato puede ser alifático, aromático o una mezcla de lo anterior. Aunque los poliisocianatos superiores tales como isocianuratos de diisocianatos se usan frecuentemente, se pueden usar diisocianatos. Los poliisocianatos superiores también se pueden usar en combinación con diisocianatos. Los prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles también se pueden usar. Se pueden usar mezclas de agentes de curado de poliisocianato.

Si el poliisocianato se bloquea o se protege, cualquier monoalcohol alquílico alifático, cicloalifático o aromático adecuado conocido por aquellos expertos en la materia se puede usar como un agente de protección para el poliisocianato. Otros agentes de protección adecuados incluyen oximas y lactamas. Otros agentes de curado útiles comprenden compuestos de poliisocianato bloqueados tales como, por ejemplo los compuestos de tricarbamoil-triazina descritos con detalle en la Patente US-5.084.541, la cual se incorpora como referencia en la presente memoria.

Los agentes de curado adecuados se describen en la Patente US-4.346.143 en la columna 5, líneas 45-62 e incluyen diisocianatos o poliisocianatos bloqueados o no bloqueados tales como tolueno diisocianato bloqueado con caprolactama. Un tolueno diisocianato bloqueado con caprolactama es comercializado por Bayer Corporation como DESMODUR® BL 1265.

Los agentes de curado de poliácido adecuados incluyen polímeros acrílicos que contienen grupo ácido preparados a partir de un monómero etilénicamente insaturado que contiene al menos un grupo ácido carboxílico y al menos un monómero etilénicamente insaturado que está exento de grupos ácido carboxílico. Tales polímeros acrílicos funcionales ácidos pueden tener un número ácido que varía de 30 a 150. También se pueden usar los poliésteres que contienen grupo funcional ácido. Los agentes de curado de poliácido descritos anteriormente se describen con mayor detalle en la Patente US-4.681.811 en la columna 6, línea 45 a la columna 9, línea 54, la cual se incorpora como referencia en la presente memoria.

Los materiales en forma de complejos organometálicos útiles que se pueden usar como agentes de curado incluyen una solución de carbonato de zirconio de amonio estabilizada, comercializada por Magnesium Elektron, Inc. como BACOTE™, amonio estabilizado, carbonato de zirconio y un agente de reticulación de polímero basado en zinc comercializado por Ultra Additives Inc. como ZINPLEX 15.

Ejemplos no limitantes de agentes de curado de poliamina adecuados incluyen diaminas o poliaminas primarias o secundarias en las cuales los radicales unidos a los átomos de nitrógeno pueden ser saturados o insaturados,

alifáticos, alicíclicos, aromáticos, alifáticos sustituidos con aromáticos, aromáticos sustituidos con alifáticos y heterocíclicos. Ejemplos no limitantes de diaminas alifáticas y alicíclicas adecuadas incluyen 1,2-etilendiamina, 1,2-propilendiamina, 1,8-octanodiamina, isoforonodiamina, propano-2,2-ciclohexilamina y similares. Ejemplos no limitantes de diaminas aromáticas adecuadas incluyen fenilendiaminas y toluendiaminas, por ejemplo, o-fenilendiamina y p-tolilendiamina. Estas y otras poliaminas adecuadas se describen con detalle en la Patente US-4.046.729 en la columna 6, línea 61 a la columna 7, línea 26, la cual se incorpora como referencia en la presente memoria.

Las mezclas apropiadas de los agentes de curado también se pueden usar en el cebador electroconductor. El porcentaje en peso del agente de curado varía generalmente de 5 a 60 por ciento basado en el peso total del aglutinante resinoso.

La capa de revestimiento B) en el sustrato revestido de la presente invención se puede depositar por electroforesis en una o más superficies del sustrato electroconductor. En ciertas realizaciones de la presente invención, la capa de revestimiento se deposita a partir de una composición de revestimiento electrodeponible, curable, que comprende:

- (1) un componente de resina que contiene una resina catiónica o aniónica que contiene hidrógeno activo que comprende un polímero acrílico, de poliéster, de poliuretano y/o poliepóxido y
- (2) un agente de curado.

En las composiciones de revestimiento electrodeponibles aniónicas, los componentes de resina aniónica adecuados (1) incluyen, por ejemplo, resinas epoxi fosfatizadas que son electrodeponibles en un ánodo, en combinación con agentes de curado de aminoplasto (2) tal como uno o más de los divulgados más adelante. Otros ejemplos de resinas filmógenas (1) adecuadas para su uso en las composiciones de baño de electrodeposición aniónicas son polímeros que contienen ácido carboxílico, solubilizado en una base, tal como el producto de reacción o el aducto de un aceite de secado o éster de ácido graso de semi-secado con un ácido o anhídrido dicarboxílico y el producto de reacción de un éster de ácido graso, ácido insaturado o anhídrido y cualquiera de los materiales modificadores insaturados adicionales que se hacen reaccionar adicionalmente con poliol. También son adecuados los interpolímeros al menos parcialmente neutralizados de ésteres de hidroxialquilo de ácidos carboxílicos insaturados, ácido carboxílico insaturado y al menos otro monómero etilénicamente insaturado. Otra resina electrodeponible adecuada comprende un vehículo de aminoplasto alquídico, es decir, un vehículo que contiene una resina alquídica y una resina de amina-aldehído. Otra composición de resina electrodeponible aniónica comprende ésteres mixtos de un poliol resinoso. Estas composiciones se describen con detalle en la Patente US-3.749.657 en la columna 9, líneas 1 a 75 y columna 10, líneas 1 a 13, todas las cuales se incorporan como referencia en la presente memoria.

Ejemplos de resinas epoxi fosfatadas son las que no están gelificadas y se preparan generalmente como sigue. Un material que contiene epoxi, tal como poliepóxido se hace reaccionar con un ácido fosforoso tal como un ácido fosfórico o un equivalente del mismo. El poliepóxido puede ser un compuesto o una mezcla de compuestos que tienen más de 1,0 grupos epoxi por molécula. Varios poliepóxidos son conocidos en la técnica. Ejemplos de poliepóxidos se pueden encontrar en Handbook of Epoxy Resins, Lee and Neville, 1967, McGraw-Hill Book Company.

Una clase útil de poliepóxidos son los éteres de poliglicidilo de polifenoles tal como Bisfenol A. Estos se producen por eterificación de un polifenol con una epíclorhidrina en presencia de un álcali. El compuesto fenólico puede ser 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano; 2,2-bis(4-hidroxiterc-butilfenil)propano; bis(2-hidroxinaftil)metano; 1,5-dihidroxinaftaleno y 1,1-bis(4-hidroxiterc-butilfenil)etano. Otra clase útil de poliepóxidos se producen de forma similar a partir de resinas de polifenol.

Además de los poliepóxidos descritos anteriormente, también se pueden emplear polímeros de polimerización de adición que contienen grupos epoxi colgantes. Estos polímeros se producen al copolimerizar varios monómeros etilénicamente insaturados polimerizables al menos uno de los cuales es un monómero que contiene epoxi, por ejemplo, acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo.

En la presente memoria se puede emplear como monómero un monómero etilénicamente insaturado adecuado que no contiene un grupo que es reactivo con el grupo epoxi. Los monómeros preferidos incluyen monómeros alfa, beta-etilénicamente insaturados, por ejemplo, ésteres de ácido carboxílico insaturados de alcoholes saturados que contienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono y monómeros aromáticos de monovinilo tales como estireno y vinil tolueno.

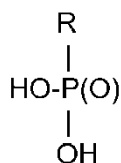
Los poliepóxidos preferidos tienen un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 172 a 5.000 y preferiblemente de 300 a 1.000.

Además de los poliepóxidos, la mezcla de reacción puede contener un monoepóxido monomérico tal como éteres de monoglicidilo de alcoholes y fenoles, tales como éter de fenil-glicidilo y ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos tales como neodecanoato de glicidilo.



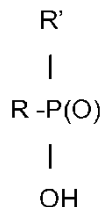
El ácido fosfórico que se hace reaccionar con el material que contiene epoxi puede ser un ácido ortofosfórico al 100 por ciento o una solución acuosa de ácido fosfórico tal como una de ácido fosfórico al 85 por ciento. Otras formas de ácido fosfórico tales como ácido superfosfórico, ácido difosfórico y ácido trifosfórico se pueden emplear en la presente memoria. También se pueden emplear los anhídridos poliméricos o parciales de ácidos fosfóricos. Generalmente, se pueden emplear ácidos fosfóricos acuosos que son de aproximadamente 70 a 90 por ciento y preferiblemente aproximadamente de 85 por ciento de ácido fosfórico.

Además del ácido fosfórico, los ácidos fosfónicos o ácidos fosfínicos también se pueden hacer reaccionar con el material que contiene epoxi. Ejemplos de ácidos fosfónicos son ácidos organofosfónicos de la estructura:



en la que R es un radical orgánico tal como aquellos que tienen un total de 1-30, tal como 6-18 de carbonos. R puede ser alifático, aromático o mixto alifático/aromático y puede ser un hidrocarburo no sustituido o un hidrocarburo sustituido.

Los ejemplos de ácidos fosfínicos son ácidos organofosfínicos de la estructura:



en la que R y R' son cada uno independientemente hidrógeno o radicales orgánicos. Ejemplos de tales radicales son aquellos que tienen un total de 1-30, tal como 6-18 de carbonos. El componente orgánico del ácido fosfínico (R, R') puede ser alifático, aromático o mixto alifático/aromático. R y R' pueden ser un hidrocarburo no sustituido o un hidrocarburo sustituido.

Representativos de los ácidos organofosfónicos son los siguientes: ácido 3-amino-propil-fosfónico, ácido 4-metoxifenil-fosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido carboxietilfosfónico, ácido difenilfosfínico, ácido dodecilfosfónico, ácido etilidendifosfónico, ácido heptadecilfosfónico, ácido metilbencilfosfínico, ácido naftilmetilfosfínico, ácido octadecilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido pentilfosfónico, ácido metilfenilfosfínico, ácido fenilfosfónico, ácido estiren-fosfónico, ácido dodecil-bis-1,12-fosfónico, ácido poli(etilenglicol)fosfónico.

La reacción del poliepóxido con los ácidos fosforosos se lleva a cabo generalmente en un disolvente orgánico mezclando el poliepóxido con una mezcla de ácido fosforoso y el ácido organofosfónico y/o el ácido organofosfínico y calentar opcionalmente en presencia de un catalizador tal como una sal de onio a temperatura elevada durante 30 a 90 minutos para completar la reacción. Las cantidades relativas del poliepóxido y los ácidos fosforosos que tienen que reaccionar entre sí son como sigue: para cada equivalente de epoxi, existen de 0,1 a 0,8 moles de ácido fosfórico y de 0,01 a 0,4 moles de ácido organofosfónico y/u organofosfínico estando la relación molar entre ácido fosfórico y organofosfónico y/u organofosfínico dentro del intervalo de 1:0,01 a 0,5. Los productos de reacción de ácido epoxi-fosforoso tienen generalmente un valor ácido de 10 a 60, preferiblemente de 15 a 50 basado en los sólidos de resina.

Además de hacer reaccionar el material que contiene epoxi con una mezcla de ácido de ácido fosfórico y el ácido organofosfónico y/o organofosfínico, el poliepóxido se puede hacer reaccionar separadamente con el ácido fosfórico y con uno o con ambos ácido organofosfónico y el ácido organofosfínico. Los diversos productos de reacción se pueden combinar a continuación.

Las resinas de aminoplasto particularmente útiles como el agente de curado (2) son los productos de condensación de un aldehído, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído y un material que contiene grupo amino o amido tal como urea, melamina y benzoguanamina. Los productos obtenidos de la reacción de los alcoholes y formaldehído con melamina, urea y benzoguanamina son particularmente útiles. En presencia de resinas epoxi fosfatadas, los aminoplastos se curan a bajas temperaturas.

Una composición electrodepositable catiónica típica comprende un componente de resina (1) que contiene una resina que contiene un grupo sal catiónica, que contiene hidrógeno activo que es electrodepositable en un cátodo. Los polímeros acrílicos adecuados que se pueden usar como la resina que contiene un grupo sal catiónica, que

contiene hidrógeno activo incluyen copolímeros de uno o más ésteres de alquilo de ácido acrílico o ácido metacrílico opcionalmente junto con uno o más monómeros etilénicamente insaturados polimerizables. Los ésteres de alquilo adecuados de ácido acrílico o ácido metacrílico incluyen metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, y acrilato de 2-etil-hexilo. Oros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables adecuados incluyen nitrilos tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo tal como acetato de vinilo. Se pueden usar los monómeros etilénicamente insaturados con función ácido o anhídrido tales como ácido acrílico, ácido o anhídrido metacrílico, ácido itacónico, ácido o anhídrido maleico o ácido fumárico. Los monómeros funcionales de amida incluyendo acrilamida, metacrilamida, y (met)acrilamidas sustituidas con N-alquilo también son adecuadas. Los compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno también son adecuados.

Los grupos funcionales tales como los grupos hidroxilo y amino se pueden incorporar en el polímero acrílico usando monómeros funcionales tales como acrilatos y metacrilatos de hidroxialquilo o acrilatos y metacrilatos de aminoalquilo. Los grupos amino terciarios (para la conversión a grupos sal catiónica) se pueden incorporar en el polímero acrílico usando monómeros funcionales de (met)acrilato de dialquilaminoalquilo tales como metracrilato de dimetilaminoetilo, metracrilato de dietilaminoetilo, metracrilato de dipropilaminoetilo, y similares.

Los grupos funcionales epóxido (para la conversión a grupos sal catiónica) se pueden incorporar en el polímero acrílico usando monómeros funcionales tales como acrilato y metracrilato de glicidilo, 3,4-epoxiciclohexilmetil(met)acrilato, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil(met)acrilato, o éter de alil-glicidilo. De manera alternativa, los grupos funcionales epóxido se pueden incorporar en el polímero acrílico haciendo reaccionar grupos hidroxilo en el polímero acrílico con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali.

El polímero acrílico se puede preparar por técnicas de polimerización iniciadas por radicales libres tradicionales, tal como polimerización en solución o emulsión, como es conocido en la técnica usando catalizadores adecuados que incluyen peróxidos orgánicos y compuestos de tipo azo y opcionalmente agentes de transferencia de cadena tales como dímero de alfa-metil-estireno y dodecil-mercaptano terciario.

Además de los polímeros acrílicos, la resina que contiene grupos sal catiónica, que contiene hidrógeno activo puede ser un poliéster. Los poliésteres se pueden preparar en una manera conocida por condensación de alcoholes polihídricos y ácidos policarboxílicos. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen, por ejemplo, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, 1,6-hexilenglicol, neopentilglicol, dietilenglicol, glicerol, trimetilolpropano y pentaeritritol.

Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados usados para preparar el poliéster incluyen ácido succínico, ácido adipico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimelítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, se pueden usar los equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos donde existen o ésteres de alquilo inferiores de los ácidos tales como los ésteres de metilo.

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

Los grupos funcionales epóxido se pueden incorporar en el poliéster haciendo reaccionar grupos hidroxilo en el poliéster con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali.

Las alcanolaminas y dialcanolaminas se pueden usar en combinación con los polioles en la preparación del poliéster y los grupos amina se alquilan después para formar los grupos amino terciarios para la conversión a grupos sal catiónica. Del mismo modo, las aminas terciarias tales como N,N-dialquilalcanolaminas y N-alquildialcanolaminas se pueden usar en la preparación del poliéster. Ejemplos de aminas terciarias adecuadas incluyen aquellas N-alquildialcanolaminas divulgadas en la Patente US-5.483.012, en la columna 3, líneas 49-63. Los poliésteres adecuados para su uso en el proceso de la presente invención incluyen aquellos divulgados en la Patente US-3.928.157.

Los poliuretanos también se pueden usar como la resina que contiene grupos sal catiónica, que contiene hidrógeno activo. Entre los poliuretanos que se pueden usar son los polioles poliméricos que se preparan haciendo reaccionar polioles de poliéster o polioles acrílicos tales como aquellos mencionados anteriormente con un poliisocianato tal que la relación equivalente de OH/NCO es mayor que 1:1 de modo que los grupos hidroxilo libres están presentes en el producto. Los alcoholes polihídricos más pequeños tales como aquellos divulgados anteriormente para su uso en la preparación del poliéster también se pueden usar en lugar de o en combinación con los polioles poliméricos.

El poliisocianato orgánico usado para preparar el polímero de poliuretano es frecuentemente un poliisocianato alifático. Los diisocianatos y/o poliisocianatos superiores son adecuados.

Ejemplos de diisocianatos alifáticos adecuados son diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como 1,4-tetrametilen diisocianato y 1,6-hexametilen diisocianato. También, se pueden emplear diisocianatos cicloalifáticos. Ejemplos incluyen isofozna diisocianato y 4,4'-metilen-bis-(ciclohexil-isocianato). Ejemplos de aralquil diisocianatos

adecuados son metaxililen diisocianato y  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilmetaxilileno diisocianato.

También se pueden usar en la preparación del poliuretano prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles tales como neopentilglicol y trimetilolpropano o con polioles poliméricos tales como dioles y trioles de policaprolactona (relación equivalente NCO/OH mayor que uno).

Se pueden usar aminas terciarias funcionales de hidroxilo tales como N,N-dialquilalcanolaminas y N-alquildialcanolaminas en combinación con los otros polioles en la preparación del poliuretano. Ejemplos de aminas terciarias adecuadas incluyen aquellas N-alquil-dialcanolaminas divulgadas en la Patente US-5.483.012, en la columna 3, líneas 49-63.

Los grupos funcionales epóxido se pueden incorporar en el poliuretano haciendo reaccionar los grupos hidroxilo en el poliuretano con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali.

Los polímeros de poliepóxido adecuados para su uso como la resina que contiene grupos sal catiónica, que contiene hidrógeno activo incluyen, por ejemplo, un poliepóxido de cadena extendida haciendo reaccionar entre sí un poliepóxido y un material que contiene grupo polihidroxilo tal como materiales que contienen grupo hidroxilo alcohólico y materiales que contienen grupo hidroxilo fenólico para extender o constituir la cadena del peso molecular del poliepóxido.

Un poliepóxido de cadena extendida se prepara generalmente haciendo reaccionar junto al poliepóxido y el material que contiene grupo polihidroxilo puro o en presencia de un disolvente orgánico inerte tal como cetona, incluyendo metil-isobutil-cetona y metil-amil-cetona, compuestos aromáticos tales como tolueno y xileno y éteres de glicol tales como el dimetil éter de dietilenglicol. La reacción se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de aproximadamente 80 °C a 160 °C durante aproximadamente 30 a 180 minutos hasta que se obtiene un producto de reacción resinoso que contiene un grupo epoxi.

La relación equivalente de reactantes; es decir, material que contiene grupo epoxi:polihidroxilo es generalmente de aproximadamente 1,00:0,75 a 1,00:2,00

En general el peso equivalente de epóxido del poliepóxido variará de 100 a aproximadamente 2.000, generalmente de aproximadamente 180 a 500, Los compuestos epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Pueden contener sustituyentes tales como grupos halógeno, hidroxilo y éter.

Ejemplos de poliepóxidos son aquellos que tienen una equivalencia de 1,2-epoxi mayor que uno y habitualmente aproximadamente dos; es decir, poliepóxidos que tienen como promedio dos grupos epóxido por molécula. Los poliepóxidos más frecuentemente usados son éteres de poliglicidilo de polioles cíclicos, por ejemplo, éteres de poliglicidilo de fenoles polihídricos tales como Bisfenol A, resorcinol, hidroquinona, bencenodimetanol, floroglucinol y catecol o éteres de poliglicidilo de alcoholes polihídricos tales como polioles alicíclicos, particularmente polioles cicloalifáticos tales como 1,2-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 2,2-bis(4- hidroxiciclohexil)propano, 1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)etano, 2-metil-1,1-bis(4-hidroxiciclohexil)propano, 2,2-bis(4-hidroxi-3-terc-butilciclohexil)propano, 1,3- bis(hidroximetil)ciclohexano y 1,2-bis(hidroximetil)ciclohexano. Ejemplos de polioles alifáticos incluyen, *inter alia*, trimetilpentanodiol y neopentilglicol.

Los materiales que contienen un grupo polihidroxilo usados para extender la cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxido pueden ser adicionalmente polioles poliméricos tales como los divulgados anteriormente.

Los poliepóxidos pueden ser en otra alternativa polímeros acrílicos preparados con monómeros epoxi funcionales tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, éter de alil-glicidilo y éter de metalil- glicidilo. Los poliésteres, poliuretanos o poliamidas preparados con alcoholes glicídlicos o aminas de glicidilo o que han reaccionado con una epihalohidrina también son resinas funcionales epoxi adecuadas.

Las resinas usadas en la composición electrodepositable catiónica tienen generalmente pesos moleculares promedio en número que varían de aproximadamente de 180 a 500, frecuentemente de aproximadamente 186 a 350.

La resina catiónica usada en la composición electrodepositable contiene grupos sal catiónica. Los grupos sal catiónica se pueden incorporar en la resina por cualquier medio conocido en la técnica dependiendo del tipo de resina y/o grupo hidrógeno activo, tal como por acidificación de los grupos amina terciaria en la resina como se describe más adelante o haciendo reaccionar los grupos epoxi en la resina con un formador de grupo sal catiónica. Por "formador de grupo sal catiónica" se propone un material que es reactivo con los grupos epoxi y que se pueden acidificar antes, durante o después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos sal catiónica. Ejemplos de materiales adecuados incluyen aminas tales como aminas primarias o secundarias que se pueden acidificar después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos sal amina, o aminas terciarias que se pueden acidificar antes de la reacción con los grupos epoxi y que después de la reacción con los grupos epoxi forman

grupos sal de amonio cuaternario. Ejemplos de otros formadores de grupos sal catiónica son sulfuros que se pueden mezclar con ácido antes de la reacción con los grupos epoxi y forman grupos sal de sulfonio ternario en la reacción subsecuente con los grupos epoxi.

5 Cuando las aminas se usan como los formadores de sal catiónica, se usan frecuentemente las monoaminas y las aminas que contienen hidroxilo son particularmente adecuadas. Las poliaminas se pueden usar pero no se recomiendan debido a la tendencia a la gelificación de la resina.

10 En una realización típica de la invención, la resina que contiene grupo sal catiónica contiene grupos sal amina, que se derivan de una amina que contiene un átomo de nitrógeno al cual se une al menos uno, habitualmente dos, grupos alquilo que tienen un heteroátomo en una posición beta con respecto al átomo de nitrógeno. Un heteroátomo es un átomo no de carbono o no de hidrógeno, generalmente oxígeno, nitrógeno, o azufre.

15 Las aminas que contienen hidroxilo, cuando se usan como los formadores de grupo sal catiónica, pueden impartir a la resina grupos amina que comprenden un átomo de nitrógeno al cual se unen al menos un grupo alquilo que tiene un heteroátomo en una posición beta con respecto al átomo de nitrógeno. Ejemplos de aminas que contienen hidroxilo son alcalonaminas, dialcalonaminas, alquilalcalonaminas, y aralquilalcalonaminas que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, habitualmente de 1 a 6 átomos de carbono en cada uno de los grupos alcanol, alquilo y arilo. Ejemplos específicos incluyen etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, N-feniletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, trietanolamina y N-(2-hidroxiethyl)-piperazina.

20 También se pueden usar cantidades menores de aminas tales como mono, di, y trialkilaminas y aril-alkilaminas mixtas que no contienen grupos hidroxilo o aminas sustituidas con grupos diferentes a hidroxilo que no afectan negativamente la reacción entre la amina y el epoxi, pero su uso no se prefiere. Ejemplos específicos incluyen etilamina, metiletilamina, trietilamina, N-bencildimetilamina, dicocoamina y N,N-dimetilciclohexilamina.

25 La reacción de una amina primaria y/o secundaria con grupos epóxido en el polímero se lleva a cabo mezclando la amina y el polímero. La amina se puede añadir al polímero o *vice versa*. La reacción se puede llevar a cabo pura o en presencia de un disolvente adecuado tal como metilisobutilcetona, xileno, o 1-metoxi-2-propanol. La reacción es generalmente exotérmica y se puede desear con enfriamiento. Sin embargo, para acelerar la reacción se puede aplicar calentamiento a una temperatura moderada de aproximadamente 50 a 150 °C.

30 El polímero funcional de amina terciaria (o el producto de reacción de la amina primaria y/o secundaria y el polímero con epóxido funcional) se hacen catiónicos y dispersables en agua por neutralización al menos parcial con un ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido fosfórico, ácido dimetilolpropiónico y ácido sulfámico. El ácido láctico se usa más frecuentemente. El grado de neutralización varía con el producto de reacción particular implicado. Sin embargo, se debe usar ácido suficiente para dispersar la composición electrodepositable en agua. Generalmente, la cantidad de ácido usada proporciona al menos 20 por ciento de toda la neutralización total. El ácido en exceso también se puede usar más allá de la cantidad requerida para 100 por ciento de la neutralización total.

35 En la reacción de una amina terciaria con un polímero con epóxido funcional, la amina terciaria se puede hacer reaccionar previamente con el ácido neutralizante para formar la sal de amina y después la sal de amina se hace reaccionar con el polímero para formar una resina que contiene grupo sal cuaternaria. La reacción se lleva a cabo mezclando la sal de amina con el polímero en agua. Generalmente la sal está presente en una cantidad que varía de aproximadamente 1,75 a aproximadamente 20 por ciento en peso basado en los sólidos de mezcla de reacción total.

40 Al formar la resina que contiene grupo de sal de amonio cuaternario, la temperatura de reacción se puede variar desde la temperatura más baja a la cual la reacción procederá, generalmente en o ligeramente por encima de la temperatura ambiente, a una temperatura máxima de aproximadamente 100 °C (a presión atmosférica). A mayores presiones, se pueden usar mayores temperaturas de reacción. Habitualmente la temperatura de reacción está en el intervalo de aproximadamente 60 a 100 °C. Los disolventes tales como éster estéricamente impedido, éter, o cetona estéricamente impedidos se pueden usar, pero su uso no es necesario.

45 Además de las aminas primarias, secundarias, y terciarias descritas anteriormente, una parte de la amina que se hace reaccionar con el polímero puede ser una cetamina de una poliamina, tal como se describe en la Patente US-4.104.147, columna 6, línea 23 a columna 7, línea 23. Los grupos cetamina se descomponen por la dispersión del producto de reacción de amina-epoxi en agua.

50 Además de las resinas que contienen sales de amina y grupos sal de amonio cuaternario, se pueden usar resinas catiónicas que contienen grupo sulfonio ternarios en la formación de la resina que tiene grupos sal catiónica. Ejemplos de estas resinas y su método de su preparación se describe en las Patentes US-3.793.278 concedidas a DeBona y US-3.959.106 concedida a Bosso et al., incorporadas como referencia en la presente memoria.

55 El grado de formación de grupos sal iónica debe ser tal que cuando la resina se mezcla con un medio acuoso y los otros ingredientes, se formará una dispersión estable de la composición electrodepositable. Por "dispersión estable" se propone una que no sedimente o sea fácilmente re-dispersable si se produce algo de sedimentación. Por otra

parte, la dispersión debe ser de carácter iónico suficiente de tal forma que las partículas dispersadas migrarán hacia y se electrodepositarán sobre un cátodo o ánodo, según proceda, cuando se establezca un potencial eléctrico entre un ánodo y un cátodo sumergido en la dispersión acuosa.

En general, la resina catiónica no es gelificada y contiene de aproximadamente 0,1 a 3,0, frecuentemente de aproximadamente 0,1 a 0,7 miliequivalentes de grupos sal catiónica por gramo de sólidos de resina. Por "no gelificada" se entiende que la resina esté sustancialmente exenta de reticulación y antes de la formación de grupos sal catiónica, la resina tenga una viscosidad intrínseca medible cuando se disuelve en un disolvente adecuado. Por el contrario, una resina gelificada, que tiene un peso molecular esencialmente infinito, tendría una viscosidad intrínseca demasiado alta para poderla medir.

Los hidrógenos activos asociados con la resina catiónica incluyen cualquiera de los hidrógenos activos que son reactivos con isocianatos dentro del intervalo de temperatura de aproximadamente 93 a 204 °C, habitualmente de aproximadamente 121 a 177 °C. Generalmente, los hidrógenos activos comprenden hidroxilo y amino primario y secundario, incluyendo grupos mezclados tales como hidroxilo y amino primario. Generalmente, la resina tendrá un contenido de hidrógeno activo de aproximadamente 1,7 a 10 miliequivalentes, más frecuentemente de aproximadamente 2,0 a 5 miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de sólidos de resina.

La resina que contiene grupo sal catiónica está generalmente presente en la composición electrodepositable en una cantidad de 50 a 90 por ciento, frecuentemente de 55 a 75 por ciento en peso, basado en el peso total de la resina que contiene grupo sal catiónica y el agente de curado.

El agente de curado de poliisocianato (2) usado en una composición electrodepositable catiónica está al menos parcialmente protegido. Frecuentemente el agente de curado de poliisocianato es un poliisocianato completamente protegido básicamente sin grupos isocianatos libres. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático o aromático o una mezcla de los dos. Los diisocianatos se usan más frecuentemente, aunque se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar o en combinación con los diisocianatos.

Ejemplos de poliisocianatos adecuados para su uso como agentes de curado incluyen todos aquellos divulgados anteriormente como adecuados para su uso en la preparación del poliuretano. En una realización particular, el poliisocianato es isoforona diisocianato protegido con trimetilol propano y/o metilcetiltoxima.

Cualquier monoalcohol alquílico alifático, cicloalifático o aromático adecuado o compuesto fenólico se puede usar como un agente protector del poliisocianato incluyendo, por ejemplo, alcoholes alifáticos inferiores tales como metanol, etanol, y n-butanol, alcoholes cicloalifáticos tales como ciclohexanol; alcoholes alquílicos aromáticos tales como fenil carbinol y metilfenil carbinol y compuestos fenólicos tales como el propio fenol y fenoles sustituidos en los que los sustituyentes no afectan a las operaciones de revestimiento, tal como cresol y nitrofenol. Los éteres de glicol también se pueden usar como agentes de protección. Los éteres de glicol adecuados incluyen etilenglicol butil éter, dietilenglicol butil éter, etilenglicol metil éter y propilenglicol metil éter.

Otros agentes protectores adecuados incluyen oximas tales como metil etil cetoxima, acetona oxima y ciclohexanoloxima, lactamas tales como épsilon-caprolactama y aminas tales como dibutilamina.

El agente de curado de poliisocianato (2) está generalmente presente en la composición electrodepositable catiónica en una cantidad de 10 a 50 por ciento, frecuentemente de 25 a 45 por ciento en peso, basado en el peso total de la resina que contiene grupo sal catiónica y el agente de curado.

La composición de recubrimiento electrodepositable, curable puede incluir adicionalmente ingredientes opcionales usados comúnmente en tales composiciones. Por ejemplo, la composición puede comprender además un fotoestabilizador de amina impedida para la resistencia a la degradación a la luz UV. Tales fotoestabilizadores de luz de amina impedida incluyen aquellos descritos en la Patente US-5.260.135. Cuando se usan están presentes en la composición electrodepositable en una cantidad de 0,1 a 2 por ciento en peso, basado en el peso total de los sólidos de resina en la composición electrodepositable. Se pueden incluir en la composición otros aditivos opcionales tales como agentes tensioactivos, agentes humectantes o catalizadores.

Los catalizadores adecuados para su uso en una composición electrodepositable catiónica incluyen aquellos efectivos para las reacciones de isocianatos con hidrógenos activos, tales como cualquiera de aquellos mencionados anteriormente.

La composición de revestimiento electrodepositable se puede aplicar como un revestimiento claro transparente, en cuyo caso está exenta de cualquiera de los pigmentos. En otra alternativa, la composición de revestimiento puede contener colorantes usados convencionalmente en revestimientos superficiales, haciéndolos translúcidos u opacos. Como se usa en la presente memoria, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparta color y/u opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/u escamas. Un colorante individual o una mezcla de dos o más colorantes se pueden usar en los revestimientos de la presente invención.

Ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como aquellos usados en la industria de la pintura y/o incluidos en la Asociación de Fabricantes de Color Seco (DCMA), así como composiciones de efecto especial, que convierten la composición de revestimiento en translúcida u opaca. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humedecible en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y se puede aglomerar o no aglomerar. Los colorantes se pueden incorporar en los revestimientos por molienda o simple mezclado. Los colorantes se pueden incorporar por molienda en el recubrimiento mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso será familiar para un experto en la materia.

Ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero no se limitan a, pigmento crudo de carbazol dioxacina, pigmentos azo, monoazo, disazo, naftol AS, de tipo sal (lacas), benzimidazolona, condensación, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrolo ("rojo de DPPBO"), dióxido de titanio, negro de carbón y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga coloreada" se pueden usar indistintamente.

Ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, aquellos a base de disolvente y/o acuosos tales como tintes ácidos, tintes azoicos, tintes básicos, tintes directos, tintes de dispersión, tintes reactivos, tintes de disolvente, tintes de azufre, tintes mordientes, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbena, y trifenilmetano.

Ejemplos de tintes incluyen, pero no se limitan a, pigmentos dispersados en vehículos a base de agua o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 comercializados en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS comercializado en la división Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como se indica anteriormente, el colorante puede estar en la forma de una dispersión que incluye, pero no se limita a, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorante que producen un color visible deseado y/u opacidad y/o efecto visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o tintes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como inferior a 70 nm, o menos de 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir moliendo pigmentos orgánicos o inorgánicos puros con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Ejemplos de las dispersiones de nanopartículas y métodos para fabricarlos se identifican en la Patente US-6.875.800 B2, el cual se incorpora por referencia en la presente memoria. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa, y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de nanopartículas dentro del revestimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas revestidas con resina. Como se usa en la presente memoria, una "dispersión de nanopartículas revestidas con resina" se refiere a una fase continua en la cual se dispersan "micropartículas compuestas" discretas que comprenden una nanopartícula y un revestimiento de resina sobre la nanopartícula. Ejemplos de dispersiones de nanopartículas revestidas con resina y métodos para producir las se identifican en la Solicitud de los Estados Unidos N.º 10/876,031 presentada el 24 de Junio del 2004, que se incorpora como referencia en la presente memoria y la Solicitud provisional de los Estados Unidos N.º 60/482,167 presentada el 24 de Junio del 2003, que también se incorpora por referencia en la presente memoria.

Ejemplos de composiciones de efecto especial que se pueden usar en la composición de revestimiento incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, enmascarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Otras composiciones de efecto especial adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como reflectividad, opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efecto especial pueden producir un cambio de color, de tal modo que el color del revestimiento cambia cuando el revestimiento se observa desde diferentes ángulos. Las composiciones de efecto de color a modo de ejemplo se identifican en la Patente US-6.894.086, incorporada por referencia en la presente memoria. Las composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica revestida transparente y/o mica sintética, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia es el resultado de una diferencia en el índice de refracción dentro del material y no es debido a la diferencia en el índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En ciertas realizaciones no limitantes, en el revestimiento de la presente invención se puede usar una composición fotosensible y/o composición fotocrómica que altera reversiblemente su color cuando se expone a una o más fuentes de luz. Las composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular se cambia y la estructura alterada muestra un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando la exposición a la radiación se elimina, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el cual se recupera el color original de la composición. En una realización no limitante, la composición fotocrómica y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y muestra un color en un estado excitado. El cambio de color total puede presentarse en el plazo de milisegundos a varios minutos, tal como 20 segundos a 60 segundos.

Ejemplos de composiciones fotocrómicas y/o fotosensibles incluyen tintes fotocrómicos.

En ciertas realizaciones, la composición fotosensible y/o composición fotocrómica se pueden asociar con y/o al menos parcialmente unirse a, tal como por enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En comparación con algunos revestimientos en los cuales la composición fotosensible puede migrar del revestimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o composición fotocrómica asociada con y/o al menos unida parcialmente a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, tienen una migración mínima fuera del revestimiento. Ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocrómicas y métodos para fabricarlas se identifican en la Solicitud de los Estados Unidos N.º de Serie 10/892,919 presentada el 16 de Julio del 2004 e incorporada por referencia en la presente memoria.

En general, el colorante puede estar presente en la composición de revestimiento electrodepositable en cualquier cantidad suficiente para impartir la propiedad deseada, efecto visual y/o color. El colorante puede comprender de 1 a 65 en peso de las presentes composiciones, tal como 3 a 40 por ciento en peso o de 5 a 35 por ciento en peso, están basado el porcentaje en peso en el peso total de las composiciones.

Las composiciones electrodepositables se preparan generalmente como baños de electrodeposición, diluidos con agua. La composición usada como un baño de electrodeposición en el proceso de la presente invención tiene un contenido de sólidos de resina habitualmente dentro del intervalo de aproximadamente 5 a 30 por ciento en peso, frecuentemente de 10 a 30 por ciento en peso o de 5 a 25 por ciento en peso basado en el peso total del baño de electrodeposición.

Además del agua, el medio acuoso del baño de electrodeposición puede contener un disolvente coalescente. Los disolventes coalescentes útiles incluyen hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y cetonas. Los disolventes coalescentes más comúnmente usados incluyen alcoholes, polioles y cetonas. Los disolventes coalescentes específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etilen y propilenglicol y los ésteres de monoetilo, monobutilo y monoexilo de etilenglicol. La cantidad de disolvente coalescente está generalmente entre aproximadamente 0,01 y 25 por ciento y cuando se usan, frecuentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 por ciento en peso basado en el peso total del medio acuoso.

La composición del revestimiento electrodepositable, curable se puede preparar usando el siguiente proceso:

- (1) combinar (i) el componente de resina iónico como se describe anteriormente con (ii) un agente de curado para formar una mezcla reactiva;
- (2) añadir una composición de catalizador según se necesario a la mezcla reactiva y
- (3) diluir la mezcla reactiva con agua hasta un contenido de sólidos de 10 a 30 por ciento en peso, basado en el peso total de la mezcla reactiva.

En ciertas realizaciones de la presente invención, después de la dilución de la mezcla reactiva con agua hasta un contenido de sólidos de hasta 30 por ciento en peso, una parte (habitualmente veinte por ciento en peso) de la mezcla reactiva se puede eliminar por ultrafiltración y reemplazar con agua desionizada.

Antes de cualquier tratamiento o electrodeposición, el sustrato se puede formar opcionalmente en un objeto manufacturado.

En el proceso de electrodeposición, el sustrato electroconductor que se reviste, que sirve como un electrodo, y un contra electrodo eléctricamente conductor se ponen en contacto con una composición electrodepositable, iónica. Como consecuencia del paso de una corriente eléctrica entre el electrodo y el contraelectrodo mientras están en contacto con la composición electrodepositable, se depositará una película adherente de la composición electrodepositable de una manera sustancialmente continua sobre el sustrato electroconductor.

La electrodeposición se lleva a cabo habitualmente en un voltaje constante en el intervalo de aproximadamente 1 voltio a varios miles de voltios, generalmente entre 50 y 500 voltios. La densidad de corriente está habitualmente entre aproximadamente 10,8 a 161,5 amperios por metro cuadrado y tiende a disminuir rápidamente durante el proceso de electrodeposición, lo que indica la formación de una película auto-aislante continua.

Después de la electrodeposición, el sustrato revestido se calienta para curar las composiciones depositadas. La operación de calentamiento o curado se lleva a cabo habitualmente a una temperatura inferior a 121,1 °C, frecuentemente inferior a 107,2 °C, durante un periodo de tiempo suficiente para llevar a cabo el curado de la composición, que varía generalmente de 10 a 60 minutos. El espesor de la película resultante es habitualmente de aproximadamente 10 a 50 micrómetros.

En ciertas realizaciones de la presente invención, particularmente cuando el sustrato es una parte de carrocería de un automóvil, el sustrato revestido puede comprender además una capa de revestimiento de imprimación aplicada sobre la superficie del sustrato subsecuente la aplicación y curado de la composición de revestimiento

electrodepositable, seguido por una o más capas superiores. La capa de revestimiento de imprimación y las capas de revestimiento superior pueden comprender cualquier composición de revestimiento conocida en la técnica; en una aplicación automotriz, los revestimientos son generalmente composiciones curables. Los revestimientos pueden comprender un aglutinante resinoso y un pigmento y/u otro colorante, así como aditivos opcionales bien conocidos en la técnica de las composiciones de revestimiento. Ejemplos no limitantes de aglutinantes resinosos son polímeros acrílicos, poliésteres, alquidos y poliuretanos.

Los siguientes ejemplos se proponen para ilustrar varias realizaciones de la invención y no se deben considerar como limitantes de la invención de ninguna manera.

### Ejemplo

Este ejemplo ilustra la preparación y aplicación de un revestimiento por depositable por electroforesis a sustratos compuestos.

El sustrato fue un material compuesto de fibra de carbono fabricado a partir de una esterilla de fibra de carbono tejida y resina epoxi. Los paneles compuestos planos tenían aproximadamente 1 mm de espesor y se cortaron en paneles de 11,43 cm x 10,16 cm. La resistencia medida del panel compuesto estuvo en el intervalo de  $10^9$ - $10^{11}$  ohm/cuadrado en el lado (a) y  $10^0$ - $10^3$  ohm/cuadrado en el lado (b). Se evaluaron tres preparaciones de sustrato: (A) era el panel compuesto, (B) era el panel compuesto con un promotor de adhesión conductor a base de agua aplicado por pulverización, (C) era el panel compuesto con un promotor de adhesión conductor a base de disolvente aplicado por pulverización.

Los sustratos B y C se prepararon primero limpiando el panel compuesto con SXA330, comercializado por PPG Industries, Inc. Después, el promotor de adhesión conductor, MWPH3900 (sustrato B) o MPP4100G (sustrato C) a base de agua o a base de disolvente respectivamente (ambos comercializados por PPG Industries, Inc.), se aplicó por pulverización a un lado del panel en 4 capas con una evaporación instantánea ambiental de 3-5 minutos entre capas con una pistola pulverizadora DeVilbiss GTi HVLP con una boquilla de 1,4 mm. El panel después se horneó durante 5 minutos a 60 °C. El otro lado después se revistió de la misma manera de tal forma que ambos lados del panel se recubrieron.

AEROCRON, un revestimiento depositable por electroforesis disponible en PPG Industries, Inc., se colocó en un recipiente de plástico equipado con una barra de agitación magnética y una bobina de calentamiento/enfriamiento de acero inoxidable que también sirvió como el cátodo para el proceso de electrodeposición. El baño de revestimiento se mantuvo a 24 °C. Los sustratos, como se describen anteriormente, se sumergieron 10,16 cm en el baño de pintura donde el voltaje de aplicación, amperaje y tiempo de revestimiento se variaron como se resume en la Tabla 1 siguiente. Después de revestir los paneles se enjuagaron con rocío con agua desionizada y se dejaron secar durante 10 minutos. Los paneles revestidos se hornearon a continuación durante 30 minutos en un horno eléctrico de aire forzado ajustado a 93 °C.

Tabla 1. Ejemplos de revestimiento depositado por electroforesis al sustrato compuesto.

| Sustrato | Límite de amperios (amp) | Voltaje (V) | Tiempo de revestimiento (s) | Lado de cobertura de revestimiento aproximada (a) | Lado de cobertura de revestimiento aproximada (a) |
|----------|--------------------------|-------------|-----------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| A        | 0,4                      | 150         | 90                          | Ninguna                                           | 85 %                                              |
| A        | 0,4                      | 150         | 300                         | Ninguna                                           | 85 %                                              |
| A        | 0,6                      | 250         | 90                          | 5 %                                               | 90 %                                              |
| B        | 0,5                      | 150         | 90                          | 5 %                                               | 100 %                                             |
| B        | 0,5                      | 170         | 90                          | 10 %                                              | 90 %                                              |
| C        | 0,5                      | 150         | 90                          | 100 %                                             | 100 %                                             |
| C        | 0,5                      | 170         | 90                          | 100 %                                             | 100 %                                             |

Como se puede observar en la Tabla 1 todas las variaciones tuvieron un revestimiento completo o casi completo de al menos un lado del sustrato de interés. Además, la aplicación de revestimiento electroforético se mejoró al incrementar el amperaje y voltaje y en mayor grado debido a la presencia de una capa de revestimiento conductor adicional.



# REIVINDICACIONES

1. Un sustrato revestido que comprende:

- 5       A) un sustrato compuesto electroconductor que comprende una matriz resinosa reforzada con fibras y  
       B) una capa de revestimiento curada, depositada por electroforesis sobre al menos una parte de una superficie del sustrato, en donde la capa de revestimiento curada se deposita a partir de una composición de revestimiento electrodeponible, curable, que comprende:

- 10       (1) un componente de resina que contiene una resina catiónica o aniónica, que contiene hidrógeno activo y que comprende un polímero acrílico, de poliéster, de poliuretano y/o de poliepóxido y  
       (2) un agente de curado.

15       2. El sustrato revestido de la reivindicación 1, en el que la matriz resinosa comprende poliestireno, polianilina, polipirrol, poliepóxido, poli(metacrilato de metilo), poliuretano y/o policarbonato.

3. El sustrato revestido de la reivindicación 1, en el que las fibras son electroconductoras.

20       4. El sustrato revestido de la reivindicación 3, en el que las fibras comprenden fibras de acero inoxidable, fibras de cobre, fibras de níquel, fibras de plata, fibras de aluminio, fibras de vidrio metalizadas y/o fibras de carbono.

25       5. El sustrato revestido de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, en donde el sustrato compuesto electroconductor comprende además una carga de partículas electroconductoras distribuida por toda la matriz resinosa y que comprende una o más de partículas de zinc, ferrofósforo, tungsteno, carbono, níquel, aluminio, cobre, hierro, acero, disulfuro de molibdeno, óxido de hierro, dióxido de titanio dopado con antimonio, dióxido de titanio dopado con níquel, grafito, plata y/o aluminio.

30       6. El sustrato revestido de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, en donde el sustrato compuesto electroconductor comprende una capa de revestimiento electroconductora depositada sobre la superficie del sustrato.

7. El sustrato revestido de la reivindicación 6, en el que la capa de revestimiento electroconductor se deposita a partir de

(I) una composición que comprende:

- 35       (a) una poliolefina halogenada;  
       (b) un polímero filmógeno diferente de la poliolefina (a); y  
       (c) un pigmento electroconductor; o

(II) una composición que comprende:

- 40       (A) un aglutinante resinoso; y  
       (B) al menos un pigmento electroconductor dispersado en el aglutinante resinoso;

45       y en el que el aglutinante resinoso (A) comprende (1) un polímero que contiene grupos funcionales reactivos y (2) un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales en el polímero (1).

8. Un proceso para revestir un sustrato electroconductor de plástico que comprende:

50       (a) depositar por electroforesis sobre el sustrato una composición de revestimiento electrodeponible, curable para formar un revestimiento electrodepositado sobre al menos una parte del sustrato, comprendiendo la composición de revestimiento electrodeponible una fase resinosa dispersada en un medio acuoso, comprendiendo dicha fase resinosa:

- 55       (1) un componente de resina que contiene una resina catiónica o aniónica, que contiene hidrógeno activo, que comprende un polímero acrílico, de poliéster, de poliuretano y/o de poliepóxido; y  
       (2) un agente de curado; y

60       (b) calentar el sustrato revestido a una temperatura inferior a 121 °C (250 °F) durante un tiempo suficiente para curar el revestimiento electrodepositado sobre el sustrato.

9. El proceso de la reivindicación 8, en el que en la etapa (b), se calienta el sustrato revestido a una temperatura inferior a 107 °C (225 °F).

65       10. El proceso de la reivindicación 8, en el que el sustrato electroconductor comprende una matriz resinosa reforzada con fibras.

11. El proceso de la reivindicación 10, en el que las fibras son electroconductoras.
12. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 8 u 11, en el que el sustrato compuesto electroconductor comprende además una carga de partículas electroconductoras distribuida por toda la matriz resinosa y que  
5 comprende una o más de partículas de zinc, ferrofósforo, tungsteno, carbono, níquel, aluminio, cobre, hierro, acero, disulfuro de molibdeno, óxido de hierro, dióxido de titanio dopado con antimonio, dióxido de titanio dopado con níquel, grafito, plata y aluminio.
13. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 8 u 11, en el que el sustrato compuesto electroconductor  
10 comprende una capa de revestimiento electroconductor depositada sobre la superficie del sustrato.
14. El proceso de la reivindicación 13, en el que la capa de revestimiento electroconductor se deposita a partir de
- 15 (I) una composición que comprende:
- (a) una poliolefina halogenada;  
(b) un polímero filmógeno diferente de la poliolefina (a); y  
(c) un pigmento electroconductor; o
- 20 (II) una composición que comprende:
- (A) un aglutinante resinoso y  
(B) al menos un pigmento electroconductor dispersado en el aglutinante resinoso;
- 25 y en el que el aglutinante resinoso (A) comprende (1) al menos un polímero que contiene grupos funcionales reactivos y (2) al menos un agente de curado que tiene grupos funcionales reactivos con los grupos funcionales del polímero (1).