

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 690**

51 Int. Cl.:

**C09D 5/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.03.2014 PCT/US2014/021831**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14150009**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2014 E 14714060 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.09.2017 EP 2970689**

54 Título: **Mezcla fenólica para la composición de recubrimiento electrodepositable que contiene una guanidina cíclica**

30 Prioridad:

**15.03.2013 US 201313839648**

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

**07.12.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VAN BUSKIRK, ELLOR JAMES y  
WILSON, CRAIG A.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 645 690 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

Mezcla fenólica para la composición de recubrimiento electrodepositable que contiene una guanidina cíclica

### 5 **Campo**

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende una guanidina cíclica y una mezcla fenólica y a un método de recubrimiento de un sustrato metálico.

### 10 **Antecedentes**

La alta potencia de proyección, o la capacidad de un recubrimiento electrodepositable para recubrir superficies interiores o rebajadas para proporcionar protección contra la corrosión en áreas difíciles de recubrir, es un rasgo deseable en recubrimientos electrodepositables. Durante la electrodeposición, las superficies exteriores y superficies más próximas al cátodo son recubiertas en primer lugar, y el espesor del recubrimiento en estos emplazamientos continúa aumentando a medida que las superficies alejadas del cátodo son posteriormente recubiertas. Como resultado, con el fin de que un recubrimiento electrodepositable convencional consiga blancos mínimos sobre superficies interiores y/o superficies alejadas del cátodo, el espesor de la película sobre superficies exteriores y superficies más próximas al cátodo puede exceder significativamente los niveles objetivo. Los recubrimientos electrodepositables con mayor poder de proyección dan como resultado un recubrimiento con un espesor de película más uniforme sobre la superficie del sustrato. El uso de un electrorecubrimiento de potencia de proyección superior reduce el consumo de pintura, el número de piezas parciales o no recubiertas y el reprocesamiento asociado a ellas.

Adicionalmente, los electrorecubrimientos catiónicos que usan guanidina cíclica en la aminación de las resinas epoxi curan eficazmente con isocianatos bloqueados en ausencia de otros catalizadores metálicos. Sin embargo, las composiciones de recubrimiento que incluyen el depósito de guanidina cíclica en el sustrato de manera deficiente y los métodos convencionales de alteración de la potencia de proyección, tales como el aumento de la tensión, el aumento de la densidad de corriente y/o el aumento del tiempo en que tiene lugar la electrodeposición no mejoran las deficiencias.

En consecuencia, existe la necesidad de una composición de recubrimiento que contiene guanidina cíclica que se deposite eficiente y adecuadamente sobre el sustrato.

### 35 **Sumario**

La presente invención se refiere a una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende un producto de reacción de un polímero epoxi funcional y una guanidina cíclica y una fuente de fenol sin reaccionar, en la que la fuente del fenol sin reaccionar está presente en una cantidad de al menos 0,5 equivalentes molares a 1 equivalente molar del a guanidina cíclica, en la que la composición de recubrimiento electrodepositable tiene un uso coulombico de menos de 100 culombios/gramo cuando se deposita sobre un sustrato conductor a una densidad de corriente de  $\leq 1,5 \text{ mAmp/cm}^2$ .

En otras realizaciones determinadas, la presente invención se refiere a un método de recubrimiento de un sustrato metálico que comprende la formación de un producto de reacción que comprende un polímero epoxi funcional y una guanidina cíclica y la adición de una fuente de fenol sin reaccionar al producto de reacción para formar una composición de recubrimiento electrodepositable, en la que la fuente de fenol sin reaccionar está presente en una cantidad de al menos 0,5 equivalentes molares a 1 equivalente molar de la guanidina cíclica.

### 50 **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una representación gráfica de los resultados observados del Ejemplo 11.

### **Descripción detallada**

Para los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapa, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario.

Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente determinados errores que son necesariamente el resultado de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de «1 a 10» pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se afirme

específicamente lo contrario. Además, en la presente solicitud, el uso de «o» significa «y/o» a menos que se afirme específicamente lo contrario, aunque «y/o» puede usarse explícitamente en determinados casos.

Tal como se usa en el presente documento, «incluye» y términos similares significa «que incluye sin limitación».

5 Los iones metálicos y los metales a los que se hace referencia en el presente documento son aquellos elementos incluidos en dicho grupo designado de la Tabla Periódica CAS de los Elementos como se muestra, por ejemplo, en Hawley's Condensed Chemical Dictionary, 15ª Edición (2007).

10 Tal como se usa en el presente documento, el término «metal del Grupo IIIB y/o IVB» se refiere a un elemento que está en el Grupo IIIB o en el Grupo IVB de la Tabla Periódica CAS de los Elementos. Cuando sea aplicable, se pueden usar los mismos metales. En determinadas realizaciones, se usan compuestos de metal del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB. Tal como se usa en el presente documento, el término «compuesto de metal del Grupo IIIB y/o IVB» se refiere a compuestos que incluyen al menos un elemento que está en el Grupo IIIB o en el Grupo IVB de la Tabla Periódica CAS de los Elementos.

20 Tal como se usa en el presente documento, el término «composición de pretratamiento» se refiere a una composición que, al contactar con un sustrato, reacciona y se modifica químicamente con el sustrato y se une a ella para formar una capa protectora.

Como se emplea en el presente documento, el término «poliol» o variaciones del mismo se refiere en general a un material que tiene un promedio de dos o más grupos hidroxilo por molécula.

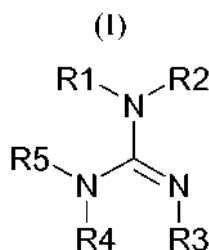
25 Tal como se usa en el presente documento, el término «polímero» se refiere en general a prepolímeros, oligómeros y tanto a homopolímeros como copolímeros. Debe señalarse que el prefijo «poli» se refiere a dos o más.

Tal como se usa en el presente documento, el término «fenol» se refiere en general a un anillo aromático unido a un grupo hidroxilo.

30 Tal como se usa en el presente documento, «uso coulombico» significa coulombios por gramo de recubrimiento depositado y cocido.

35 Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende un producto de reacción de un polímero epoxi funcional y una guanidina cíclica y una fuente de fenol sin reaccionar, en la que la composición de recubrimiento electrodepositable tiene una eficiencia coulombica de menos de 100 coulombios/gramo cuando se deposita sobre un sustrato a una densidad de corriente suministrada de  $\leq 1,5$  mAmp/cm<sup>2</sup>.

40 Se entenderá que «guanidina», tal como se usa en el presente documento, se refiere a un compuesto, resto y/o residuo que tiene la siguiente estructura general:

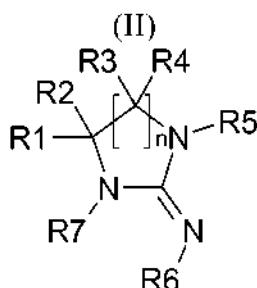


45 en la que cada uno de R1, R2, R3, R4, R5 (es decir, sustituyentes de la estructura (I)) pueden comprender hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, aromático, organometálico, una estructura polimérica o juntos pueden formar un cicloalquilo, un arilo o una estructura aromática, y en la que R1, R2, R3, R4 y R5 pueden ser iguales o diferentes. Tal como se usa en el presente documento, «(ciclo)alquilo» se refiere tanto a alquilo como a cicloalquilo. Cuando cualquiera de los grupos R «juntos pueden formar un grupo (ciclo)alquilo, arilo y/o aromático» se entiende que dos grupos R adyacentes cualesquiera están conectados para formar un resto cíclico, tal como los anillos de las estructuras (II)-(V) a continuación.

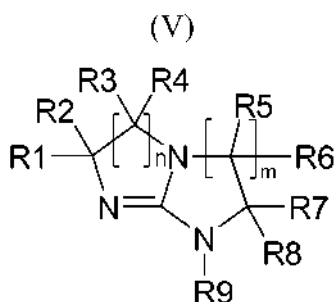
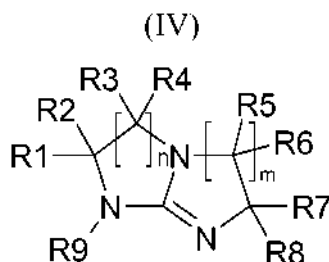
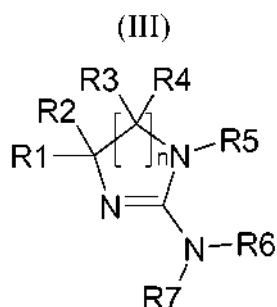
55 Se apreciará que, en algunas realizaciones, el enlace doble entre el átomo de carbono y el átomo de nitrógeno que se representa en la estructura (I) puede estar situado entre el átomo de carbono y otro átomo de nitrógeno de la estructura (I). En consecuencia, los diversos sustituyentes de la estructura (I) pueden estar unidos a diferentes nitrógenos dependiendo de donde se encuentre el doble enlace dentro de la estructura.

En determinadas realizaciones, la guanidina cíclica comprende la guanidina de la estructura (I) en la que dos o más grupos R de la estructura (I) forman juntos uno o más anillos. En otras palabras, en algunas realizaciones la

guanidina cíclica comprende  $\geq 1$  anillo. Por ejemplo, la guanidina cíclica puede ser una guanidina monocíclica (1 anillo) como se representa en las estructuras (II) y/o (III) a continuación, o la guanidina cíclica puede ser policíclica ( $\geq 2$  anillos) como se representa en las estructuras (IV) y (V) a continuación.



5



10 Cada sustituyente de las estructuras (II) y/o (III), R1-R7, puede comprender hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, aromático, organometálico, una estructura polimérica o juntos pueden formar un cicloalquilo, un arilo o una estructura aromática y en la que R1-R7 pueden ser iguales o diferentes. De forma análoga, cada sustituyente de las estructuras (IV) y (V), R1-R9, puede ser hidrógeno, alquilo, arilo, aromático, organometálico, una estructura polimérica o juntos pueden formar un cicloalquilo, un arilo o una estructura aromática y en la que R1-R9 pueden ser iguales o diferentes. Además, en algunas realizaciones de las estructuras (II) y/o (III), determinadas combinaciones de R1-R7  
15 pueden ser parte de la misma estructura de anillo. Por ejemplo, los R1 y R7 de la estructura (II) pueden formar parte de una única estructura de anillo. Además, en algunas realizaciones, se entenderá que se puede seleccionar cualquier combinación de sustituyentes (los R1-R7 de las estructuras (II) y/o (III) así como los R1-R9 de las estructuras (IV) y/o (V)) siempre y cuando los sustituyentes no interfieran sustancialmente con la actividad catalítica de la guanidina cíclica.

20

En determinadas realizaciones, cada anillo en la guanidina cíclica está compuesto de  $\geq 5$  miembros. Por ejemplo, la guanidina cíclica puede ser un anillo de 5 miembros, un anillo de 6 miembros o un anillo de 7 miembros. Tal como se

usa en el presente documento, el término «miembro» se refiere a un átomo situado en una estructura de anillo. En consecuencia, un anillo de 5 miembros tendrá 5 átomos en la estructura del anillo («n» y/o «m» = 1 en las estructuras (II)-(V)), un anillo de 6 miembros tendrá 6 átomos en la estructura de anillo («n» y/o «m» = 2 en las estructuras (II)-(V)) y un anillo de 7 miembros tendrá 7 átomos en la estructura de anillo («n» y/o «m» = 3 en las estructuras (II)-(V)). Se apreciará que si la guanidina cíclica está compuesta de  $\geq 2$  anillos (por ejemplo, las estructuras (IV) y (V)), el número de miembros en cada anillo de la guanidina cíclica puede ser igual o diferente. Por ejemplo, un anillo puede ser un anillo de cinco miembros mientras que el otro anillo puede ser un anillo de seis miembros. Si la guanidina cíclica está compuesta de  $\geq 3$  anillos, entonces, además de las combinaciones citadas en la oración anterior, el número de miembros en un primer anillo de la guanidina cíclica puede ser diferente del número de miembros en cualquier otro anillo de la guanidina cíclica.

También se entenderá que en determinadas realizaciones de la guanidina cíclica, los átomos de nitrógeno de las estructuras (II)-(V) pueden tener además átomos adicionales unidos a la misma. Además, en algunas realizaciones, la guanidina cíclica puede estar sustituida o no sustituida. Por ejemplo, tal como se usa en el presente documento conjuntamente con la guanidina cíclica, «sustituido», en determinadas realizaciones, se refiere a una guanidina cíclica en la que el R5, R6 y/o R7 de las estructuras (II) y/o (III) y/o el R9 de las estructuras (IV) y/o (V) no es hidrógeno. Tal como se usa en el presente documento conjuntamente con la guanidina cíclica, «no sustituida», en determinadas realizaciones, se refiere a una guanidina cíclica en la que los R1-R7 de las estructuras (II) y/o (III) y/o los R1-R9 de las estructuras (IV) y/o (V) es hidrógeno. En algunas realizaciones, la guanidina cíclica sustituida es 1,5, 7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno.

En determinadas realizaciones, la guanidina cíclica puede ser un catalizador de endurecimiento para la composición de recubrimiento electrodepositable. En consecuencia, la introducción de una guanidina cíclica en una composición de recubrimiento electrodepositable puede reducir y/o eliminar el uso de catalizadores metálicos, tales como estaño y/o bismuto, en una composición de recubrimiento electrodepositable.

En algunas realizaciones, la guanidina cíclica de la presente invención se usa en combinación con un metal, tal como un ion metálico, que se puede añadir a la composición de recubrimiento electrodepositable. Los metales que se pueden usar en combinación con la guanidina cíclica incluyen, sin limitación, bismuto, estaño, cinc, circonio, titanio, manganeso, tungsteno, itrio, molibdeno, lantano, cobalto, cerio, magnesio o combinaciones de los mismos. Cabe señalar que los óxidos y/o sales de los metales enumerados en la oración anterior así como un material organo funcionalizado que comprende uno de los metales también se pueden utilizar en la presente invención. Además, se apreciará que algunas de las especies metálicas son ellas mismas catalizadores y, por lo tanto, actúan como co-catalizador con la guanidina cíclica. Por lo tanto, la cantidad de catalizador metálico en una composición de recubrimiento electrodepositable puede reducirse usando la guanidina cíclica en combinación con un metal.

En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento electrodepositable comprende  $\geq 0,01$  % o  $\geq 0,2$  % en peso de la guanidina cíclica, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de recubrimiento electrodepositable. En otras realizaciones, la composición de recubrimiento electrodepositable comprende  $\leq 7$  % o  $\leq 4$  % o  $\leq 2$  en peso de la guanidina cíclica, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de recubrimiento electrodepositable. En determinadas realizaciones, la cantidad de guanidina cíclica presente en la composición de recubrimiento electrodepositable puede oscilar entre cualquier combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento electrodepositable comprende 0,6 % a 2,0 % en peso de la guanidina cíclica, basado en el peso total de los sólidos de resina de la composición de recubrimiento electrodepositable.

Como se tratará con mayor detalle a continuación, la guanidina cíclica que se describe en los párrafos anteriores puede incorporarse a la composición de recubrimiento electrodepositable usando diversos medios. Por ejemplo, la guanidina cíclica puede ser: (i) añadida como aditivo a la composición de recubrimiento electrodepositable; (ii) incorporada en el polímero de formación de la película principal de una composición de recubrimiento electrodepositable; (iii) incorporada en el polímero dispersable en agua de un componente de vehículo de molienda de una composición de recubrimiento electrodepositable; (iv) usada para bloquear un agente de endurecimiento en una composición de recubrimiento electrodepositable, (v) incorporada en una porción de un aditivo de control de cráteres, (vi) incorporada en un microgel, y/o (vii) usada en cualquier combinación de los mismos.

Como se ha mencionado anteriormente, en determinadas realizaciones, la guanidina cíclica puede ser un catalizador de endurecimiento para la composición de recubrimiento electrodepositable. Sin embargo, en determinadas realizaciones, la composición de recubrimiento que contiene la guanidina cíclica está mal electrodepositada sobre un sustrato. Sin quedar ligado a teoría alguna, puede ser que la alta basicidad de la guanidina cíclica que le permite actuar como un catalizador de curado es también responsable de parte de la ineficiencia en su electrodeposición.

Se ha descubierto sorprendentemente que la adición de compuestos fenólicos a la composición de recubrimiento que contiene guanidina cíclica mejora significativamente la electrodeposición de la composición de recubrimiento que contiene guanidina cíclica, como se demuestra mediante el recubrimiento de electrodeposición mejorado (es decir, una cobertura de película más gruesa) de un sustrato usando menos tensión y una menor densidad de corriente (medida en amperios/área) en un período de tiempo más corto, descrito con mayor detalle a continuación.

En determinadas realizaciones de la invención, la composición de recubrimiento electrodepositable comprende además un fenol sin reaccionar que se añade a la composición de recubrimiento que contiene guanidina cíclica descrita anteriormente. En determinadas realizaciones, el fenol sin reaccionar se incorpora a una resina polimérica que se añade como aditivo o mezcla a la composición que contiene guanidina. En determinadas realizaciones, la fuente de fenol sin reaccionar puede ser un material que contiene grupos hidroxilo fenólicos tal como fenoles polihídricos tales como Bisfenol-A, floroglucinol, catecol, resorcinol, ácido gálico o ácido tánico. También se pueden usar mezclas de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos. También se pueden usar resinas que contienen grupos fenólicos tales como resinas novolacas y resinas de resol.

La fuente de fenol sin reaccionar se añade al producto de reacción de guanidina cíclica en una cantidad de al menos 0,5 equivalentes molares del material fenólico que contiene hidroxilo a 1 equivalente de guanidina cíclica, tal como al menos 1 equivalente de fenol a 1 equivalente de guanidina cíclica. En determinadas realizaciones, el material fenólico está presente en un exceso relativo al producto de reacción de guanidina cíclica.

Los baños de electrodeposición se suministran normalmente como dos componentes: (i) un vehículo principal y (ii) un vehículo de molienda. El primer componente (vehículo principal) puede ser una alimentación de resina no pigmentada que generalmente comprende una mezcla de resina. En determinadas realizaciones, la mezcla de resina comprende (a) un polímero de formación de película principal (por ejemplo, una resina que contiene un grupo de sal iónica que contiene hidrógeno activo) que tiene grupos funcionales reactivos, (b) un agente de endurecimiento que es reactivo con grupos funcionales en el polímero de formación de película y (c) cualquier componente adicional no pigmentado dispersable en agua. Se conocen amplias diversidades de polímeros de formación de película principales y se pueden usar en los baños de electrodeposición de la invención mientras los polímeros sean «dispersables en agua». Tal como se usa en el presente documento, «dispersable en agua» significará que un material está adaptado para ser solubilizado, dispersado y/o emulsionado en agua. Los polímeros de formación de película principales usados en la invención son de naturaleza iónica. En consecuencia, en algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal es catiónico. En otras palabras, el polímero de formación de película principal comprende grupos de sales catiónicas, generalmente preparados neutralizando un grupo funcional sobre el polímero de formación de película con un ácido, lo que permite que el polímero de formación de película principal sea electrodepositado sobre un cátodo.

Ejemplos de polímeros de formación de película principales adecuados para su uso en composiciones de recubrimiento de electrodeposición catiónica incluyen, sin limitación, polímeros catiónicos derivados de un poliepóxido, un polímero acrílico, un poliuretano y/o poliéster, polímeros que contienen grupos hidroxilo, polímeros que contienen grupos de sales de amina o combinaciones de los mismos. Debe señalarse que en algunas realizaciones, dicho polímero de formación de película principal es un copolímero de los polímeros enumerados en la oración anterior.

En consecuencia, en algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal es un polímero catiónico (resina catiónica) que se deriva de un poliepóxido. Por ejemplo, el polímero de formación de película principal puede prepararse haciendo reaccionar juntos un poliepóxido y un material que contiene un grupo polihidroxilo seleccionado de entre materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos para extender la cadena o construir el peso molecular del poliepóxido. Como se tratará con mayor detalle a continuación, el producto de reacción puede entonces hacerse reaccionar con un formador de grupo de sales catiónicas para producir el polímero catiónico.

En determinadas realizaciones, un poliepóxido extendido en cadena se prepara normalmente de la siguiente manera: el poliepóxido y el material que contiene grupos polihidroxilo se hacen reaccionar juntos «en estado puro» o en presencia de un disolvente orgánico inerte tal como una cetona, incluyendo metil isobutil cetona y metil amil cetona, compuestos aromáticos tales como tolueno y xileno, y éteres de glicol tales como el éter dimetilico de dietilenglicol. La reacción normalmente se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C a 160 °C durante 30 a 180 minutos hasta que se obtiene un producto de reacción resinoso que contiene grupos epoxi.

En algunas realizaciones, la relación de equivalentes de los reactivos (es decir, el material que contiene grupos epoxi:polihidroxilo) oscila entre 1,00:0,50 y 1,00:2,0.

En determinadas realizaciones, el poliepóxido tiene normalmente al menos dos grupos 1,2-epoxi. Los compuestos epoxi pueden ser saturados o insaturados, cíclicos o acíclicos, alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Además, los compuestos epoxi 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/o dos; es decir, poliepóxidos que tienen en promedio dos grupos epóxido por molécula. Los poliepóxidos adecuados incluyen éteres poliglicidílicos de alcoholes polihídricos tales como polioles cíclicos y éteres poliglicidílicos de fenoles polihídricos tales como Bisfenol A. Estos poliepóxidos se pueden producir por eterificación de fenoles polihídricos con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina en presencia de álcali. Además de fenoles

polihídricos, se pueden usar otros polioles cíclicos para preparar los éteres poliglicídlicos de polioles cíclicos. Ejemplos de otros polioles cíclicos incluyen polioles alicíclicos, particularmente polioles cicloalifáticos tales como bisfenol A hidrogenado, 1,2-ciclohexano diol y 1,2-bis(hidroximetil)ciclohexano.

5 En determinadas realizaciones, los poliepóxidos tienen pesos equivalentes de epóxido  $\geq 180$ . En algunas realizaciones, los poliepóxidos tienen pesos equivalentes de epóxido  $\leq 2000$ . En otras realizaciones, los poliepóxidos tienen pesos equivalentes de epóxido que oscilan entre cualquier combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por ejemplo, en determinadas realizaciones los poliepóxidos tienen pesos equivalentes de epóxido de 186 a 1200.

10 Los polímeros acrílicos que contienen grupos epoxi también se pueden usar en la presente invención. En determinadas realizaciones, los polímeros acrílicos que contienen grupos epoxi tienen un peso equivalente de epoxi  $\geq 750$ . En otras realizaciones, el polímero acrílico que contiene grupos epoxi tiene un peso equivalente de epoxi  $\leq 2000$ . En algunas realizaciones, el polímero acrílico que contiene grupos epoxi tiene un peso equivalente de epoxi que oscila entre cualquier combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados.

15 Ejemplos de materiales que contienen grupos polihidroxiolo usados para extender la cadena o aumentar el peso molecular del poliepóxido (es decir, mediante reacción hidroxil-epoxi) incluyen materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos. Ejemplos de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos son polioles simples tales como neopentilglicol; polioles de poliéster tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.148.772; polioles de poliéter tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.468.307 y dioles de uretano tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.931.157. Ejemplos de materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos son fenoles polihídricos tales como Bisfenol A, floroglucinol, catecol y resorcinol. También se pueden usar mezclas de materiales que contienen grupos hidroxilo alcohólicos y materiales que contienen grupos hidroxilo fenólicos.

20 El polímero de formación de película principal puede contener grupos de sales catiónicas, que pueden incorporarse en la molécula de resina de la manera siguiente: El producto de reacción resinoso preparado como se ha descrito anteriormente se hace reaccionar adicionalmente con un formador de grupos de sales catiónicas. Por «formador de grupos de sales catiónicas» se entiende un material que es reactivo con grupos epoxi y que se puede acidificar antes, durante o después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sales catiónicas. Ejemplos de materiales adecuados incluyen aminas tales como aminas primarias o secundarias que pueden acidificarse después de la reacción con los grupos epoxi para formar grupos de sales 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 de sales de amonio cuaternario. Ejemplos de otros formadores de grupos de sales catiónicas son sulfuros que se pueden mezclar con ácido antes de la reacción con los grupos epoxi y formar grupos de sales de sulfonio ternario después de la reacción posterior con los grupos epoxi.

30 Cuando se usan aminas como formadores de sales catiónicas, se pueden usar monoaminas, aminas que contienen grupos hidroxilo, poliaminas o combinaciones de las mismas.

45 Las aminas terciarias y secundarias se usan con más frecuencia que las aminas primarias porque las aminas primarias son polifuncionales con respecto a los grupos epoxi y tienen una mayor tendencia a gelificar la mezcla de reacción. Si se usan poliaminas o aminas primarias, éstas se pueden usar en un exceso estequiométrico sustancial a la funcionalidad epoxi en el poliepóxido para evitar la gelificación y el exceso de amina puede ser eliminado de la mezcla de reacción por destilación a vacío u otra técnica al final de la reacción. El epoxi puede añadirse a la amina para asegurar el exceso de amina.

50 Ejemplos de aminas que contienen hidroxilo incluyen, pero sin limitación, alcanolaminas, dialcanolaminas, alquil alcanolaminas y aralquil alcanolaminas que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, tales como 1 a 6 átomos de carbono, en cada uno de los grupos alcohol, alquilo y arilo. Ejemplos específicos incluyen etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, N-feniletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N-metildietanolamina, 3-aminopropildietanolamina y N-(2-hidroxi-etil)-piperazina.

55 También se pueden usar aminas tales como mono, di y trialquilaminas y aminas aril-alquilaminas mixtas que no contienen grupos hidroxilo o aminas sustituidas con grupos distintos de hidroxilo que no afecten negativamente a la reacción entre la amina y el epoxi. Ejemplos específicos incluyen etilamina, metiletilamina, trietilamina, N-bencildimetilamina, dicocoamina, 3-dimetilaminopropilamina, y N,N-dimetilciclohexilamina.

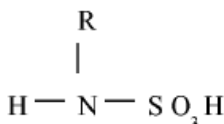
60 También se pueden usar mezclas de las aminas anteriormente mencionadas en la presente invención.

65 La reacción de una amina primaria y/o secundaria con el poliepóxido tiene lugar tras la mezcla de la amina y el poliepóxido. La amina puede añadirse al poliepóxido o viceversa. La reacción puede realizarse 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 el enfriamiento. Sin embargo, se puede hacer un calentamiento a una temperatura

moderada que oscila entre 50 °C y 150 °C para acelerar la reacción.

El producto de reacción de la amina primaria y/o secundaria y el poliepóxido se hace catiónico y dispersable en agua por neutralización al menos parcial con un ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos.

- 5 Ejemplos no limitantes de ácidos orgánicos adecuados incluyen ácido fórmico, ácido acético, ácido metanosulfónico y ácido láctico. Ejemplos no limitantes de ácidos inorgánicos adecuados incluyen ácido fosfórico y ácido sulfámico. Por «ácido sulfámico» se entiende el propio ácido sulfámico o sus derivados, tales como los que tienen la fórmula:



- 10 en la que R es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Cabe señalar que también se pueden usar las mezclas de los ácidos anteriormente mencionados en la presente invención.

- 15 El grado de neutralización de la composición de recubrimiento electrodepositable catiónico varía con el producto de reacción particular implicado. Sin embargo, debe usarse suficiente ácido para dispersar la composición de recubrimiento electrodepositable en agua. Normalmente, la cantidad de ácido usada proporciona al menos el 20 por ciento de toda la neutralización total. El exceso de ácido también se puede usar más allá de la cantidad requerida para una neutralización total del 100 por ciento. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la cantidad de ácido usada para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable es  $\geq 1$  % basada en las aminas totales en la composición de recubrimiento electrodepositable. En otras realizaciones, la cantidad de ácido usada para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable es  $\leq 100$  % basada en las aminas totales en la composición de recubrimiento electrodepositable. En determinadas realizaciones, la cantidad total de ácido usada para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable oscila entre cualquier combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por ejemplo, la cantidad total de ácido usada para neutralizar la composición de recubrimiento electrodepositable puede ser del 20 %, 35 %, 50 %, 60 % o 80 % basada en las aminas totales en la composición de recubrimiento electrodepositable.

- 30 En la reacción de una amina terciaria con un poliepóxido, la amina terciaria puede hacerse reaccionar previamente con el ácido de neutralización para formar la sal de amina y a continuación la sal de amina reaccionó con el poliepóxido para formar una resina que contiene un grupo de sales cuaternarias. La reacción se lleva a cabo mezclando la sal de amina con el poliepóxido en agua. Normalmente, el agua está presente en una cantidad que oscila entre 1,75 % y 20 % en peso basado en los sólidos de la mezcla de reacción total.

- 35 En la formación de la resina que contiene un grupo de sales de amonio cuaternario, la temperatura de reacción puede variar desde la temperatura más baja a la que transcurrirá la reacción, generalmente a temperatura ambiente o ligeramente por encima, hasta una temperatura máxima de 100 °C (a presión atmosférica). A presiones más altas, se pueden usar mayores temperaturas de reacción. En algunas realizaciones, la temperatura de reacción oscila entre 60 °C y 100 °C. Pueden usarse disolventes tales como éster estéricamente impedido, éter o cetona estéricamente impedida, pero su uso no es necesario.

- 40 Además de las aminas primarias, secundarias y terciarias divulgadas anteriormente, una porción de la amina que se hace reaccionar con el poliepóxido puede ser una cetimina de una poliamina, tal como se describe en la Patente de EE.UU. N.º 4.104.147, columna 6, línea 23 a la columna 7, línea 23. Los grupos de cetimina se descomponen tras la dispersión del producto de reacción de resina de amina-epoxi en agua. En una realización de la presente invención, al menos una porción de los hidrógenos activos presentes en la resina (a) comprenden grupos de amina primaria derivados de la reacción de un compuesto que contiene cetimina y un material que contiene un grupo epoxi tal como los descritos anteriormente.

- 50 Además de las resinas que contienen sales de amina y grupos de sales de amonio cuaternario, se pueden usar polímeros catiónicos que contienen grupos de sulfonio ternarios en la composición de la presente invención. Ejemplos de estas resinas y su método de preparación se describen en la Patente de EE.UU. N.º 3.793.278 y 3.959.106.

- 55 Las resinas que contienen grupos de sales catiónicas que contienen hidrógeno activo adecuadas, pueden incluir copolímeros de uno o más ésteres alquílicos de ácido acrílico o ácido (met)acrílico opcionalmente junto con uno o más monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Los ésteres alquílicos adecuados de ácido acrílico o ácido (met)acrílico incluyen (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etil-hexilo. Otros monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables adecuados incluyen nitrilos tales como acrilonitrilo y (met)acrilonitrilo, haluros de vinilo y vinilideno tales como cloruro de vinilo y



fluoruro de vinilideno y ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo. Se pueden usar monómeros funcionales de ácido y anhídrido etilénicamente insaturados tales como ácido acrílico, ácido o anhídrido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido o anhídrido maleico o ácido fumárico. También son adecuados los monómeros funcionales de amida que incluyen acrilamida, (met)acrilamida y (met)acrilamidas sustituidas con N-alquilo. Se pueden usar compuestos aromáticos de vinilo tales como estireno y vinil tolueno, mientras no sea necesario un alto nivel de resistencia a la fotodegradación del polímero.

Los grupos funcionales tales como 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 funcionales epóxido (para la conversión a grupos de sal catiónica) se pueden incorporar en el polímero acrílico usando monómeros funcionales tales como acrilato y metacrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil(met)acrilato o alil glicidil éter. Como alternativa, pueden incorporarse grupos funcionales epóxido en el polímero acrílico haciendo reaccionar grupos carboxilo en el polímero acrílico con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina.

El polímero acrílico puede prepararse con técnicas de polimerización iniciadas por radicales libres tradicionales, tales como polimerización en solución o en emulsión, como se conoce 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 alfa metil estireno y dodecilmercaptano terciario. Los polímeros acrílicos adicionales que son adecuados para formar el polímero catiónico que contiene hidrógeno activo y que pueden usarse en las composiciones de recubrimiento electrodepositables de la presente invención incluyen las resinas descritas en la Patente de EE.UU. N.º 3.455.806 y 3.928.157.

Como se ha indicado anteriormente, el polímero de formación de película principal también puede derivarse de un poliuretano. Entre los poliuretanos que se pueden usar están los polioles poliméricos que se preparan haciendo reaccionar polioles de poliéster o polioles acrílicos tales como los mencionados anteriormente con un poliisocianato de tal manera que la relación de equivalentes OH/NCO es mayor que 1:1, de modo que los grupos hidroxilo libres están presentes en el producto. También pueden usarse alcoholes polihídricos más pequeños tales como los divulgados anteriormente para su uso en la preparación del poliéster en lugar de o en combinación con los polioles poliméricos.

Ejemplos adicionales de polímeros de poliuretano adecuados para formar el polímero catiónico que contiene hidrógeno activo incluyen los polímeros de poliuretano, poliurea y poli(uretano-urea) preparados haciendo reaccionar polioles de poliéster y/o poliaminas de poliéster con poliisocianatos. Dichos polímeros de poliuretano se describen en la Patente de EE.UU. N.º 6.248.225.

Los grupos funcionales se pueden incorporar al poliuretano por métodos bien conocidos en la técnica. Por ejemplo, pueden incorporarse grupos epóxido haciendo reaccionar glicidol con grupos isocianato libres.

Los poliuretanos que contienen grupos sulfonio también se pueden preparar por reacción al menos parcial de compuestos de sulfuro hidroxifuncionales, tales como tioglicol y tiodipropanol, lo que da como resultado la incorporación de azufre en la cadena principal del polímero. El polímero que contiene azufre se hace reaccionar entonces con un compuesto epoxi monofuncional en presencia de ácido para formar el grupo sulfonio. Los compuestos epoxi monofuncionales apropiados incluyen óxido de etileno, óxido de propileno, glicidol, éter fenilglicidílico y CARDURA E, disponible en Resolution Performance Products.

Además de derivarse de un poliepóxido o un poliuretano, el polímero de formación de película principal también puede derivarse de un poliéster. Dichos poliésteres se pueden preparar de 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. Ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados usados para preparar el poliéster incluyen ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico y ácido trimellítico. Además de los ácidos policarboxílicos mencionados anteriormente, pueden usarse equivalentes funcionales de los ácidos tales como anhídridos cuando existan o ésteres alquílicos inferiores de los ácidos tales como los ésteres de metilo. Además, también pueden usarse como componentes del poliéster, hidroxiacidos y/o lactonas, tales como caprolactona y/o ácido 12-hidroxiesteárico.

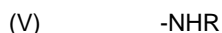
Los poliésteres contienen una porción de grupos hidroxilo libres (que resultan del uso de alcohol polihídrico en exceso y/o polioles superiores durante la preparación del poliéster) que están disponibles para las reacciones de curado.

Los grupos funcionales epóxido pueden incorporarse al poliéster haciendo reaccionar grupos carboxilo sobre el poliéster con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorhidrina. Como alternativa, en algunas realizaciones, puede incorporarse un poliéster funcional de ácido en un polímero epoxi por reacción de grupos carboxilo con un exceso de poliepóxido.

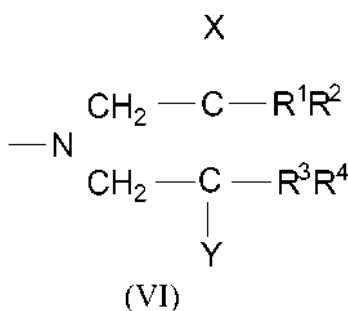
Los grupos de sales de sulfonio pueden introducirse mediante la reacción de un polímero que contiene un grupo

epoxi de los tipos descritos anteriormente con un sulfuro en presencia de un ácido, como se describe en la Patente de EE.UU. N.º 3.959.106 y 4.715.898. Los grupos sulfonio pueden introducirse en las cadenas principales del poliéster descrito usando similares condiciones de reacción.

- 5 En algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal comprende además grupos de sales de aminas catiónicas que se derivan de grupos amino colgantes y/o terminales. Por «terminal y/o colgante» se entiende que grupos amino primarios y/o secundarios están presentes como un sustituyente que está colgado de o en la posición terminal de la cadena principal del polímero o, como alternativa, es un sustituyente del grupo terminal de un grupo que es colgante y/o terminal de la cadena principal del polímero. En otras palabras, los grupos amino de los
- 10 que se derivan los grupos de sales de amina catiónicas no están obligados a estar dentro de la cadena principal polimérica. Los grupos amino colgantes y/o terminales pueden tener las siguientes estructuras (I) o (II):



15 y/o



- 20 en la que R representa H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>; R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y cada uno representa independientemente H o un alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y X e Y pueden ser iguales o diferentes, y cada uno representa independientemente un grupo hidroxilo y/o un grupo amino.

Tal como se usa conjuntamente con las estructuras (V) y (VI), se entiende por «alquilo», grupos hidrocarburo monovalentes de alquilo y aralquilo, cíclicos o acíclicos, lineales o ramificados. Los grupos alquilo pueden estar no

25 sustituidos o sustituidos por uno o más heteroátomos, por ejemplo, átomos distintos de carbono, no hidrógeno, tales como uno o más átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre.

Los grupos amino colgantes y/o terminales representados por las estructuras (V) y (VI) anteriores se pueden derivar de un compuesto seleccionado del grupo que consiste en amoníaco, metilamina, dietanolamina, diisopropanolamina, N-hidroxietil etilendiamina, dietilentriamina y mezclas de los mismos. Uno o más de estos compuestos se hace

30 reaccionar con uno o más de los polímeros anteriormente descritos, por ejemplo, un polímero de poliepóxido, en el que los grupos epoxi se abren por medio de una reacción con una poliamina, proporcionando así grupos amino terminales y grupos hidroxilo secundarios.

35 En algunas realizaciones, los grupos amino terminales tienen la estructura (VI) en la que tanto X como Y comprenden grupos amino primarios (por ejemplo, el grupo amino se deriva de dietilentriamina). Debe entenderse que en este caso, antes de la reacción con el polímero, los grupos amino primarios pueden bloquearse, por ejemplo, por reacción con una cetona tal como metil isobutil cetona, para formar la dicetimina. Dichas cetiminas son las descritas en la Patente de EE.UU N.º 4.104.147, columna 6, línea 23 a la columna 7, línea 23. Los grupos cetimina

40 pueden descomponerse tras la dispersión del producto de reacción amina-epoxi en agua, proporcionando así grupos amina primaria libre como sitios de reacción de endurecimiento.

En determinadas realizaciones, las aminas de las que se derivan los grupos amino colgantes y/o terminales comprenden grupos amina primaria y/o secundaria tal que los hidrógenos activos de dichas aminas serán

45 consumidos por reacción con el agente de endurecimiento de poliisocianato alifático al menos parcialmente bloqueado para forman grupos o enlaces de urea durante la reacción de endurecimiento.

Debe entenderse que, en algunas realizaciones, los hidrógenos activos asociados con el polímero de formación de película principal incluyen cualquier hidrógeno activo que sea reactivo con isocianatos a temperaturas suficientes

50 para curar la composición de recubrimiento electrodepositable como se ha tratado anteriormente (es decir, a temperaturas de o por debajo de 182,2 °C. Los hidrógenos activos normalmente se derivan de grupos hidroxilo reactivos, y amino primarios y secundarios, incluyendo grupos mixtos tales como hidroxilo y amino primario. En algunas realizaciones de la presente invención, al menos una porción de los hidrógenos activos se derivan de grupos hidroxilo que comprenden grupos hidroxilo fenólicos. En algunas realizaciones, el polímero de formación de

55 película principal tiene un contenido de hidrógeno activo de ≥ 1 miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de

sólidos de resina. En otras realizaciones, el polímero de formación de película principal tiene un contenido de hidrógeno activo de  $\leq 4$  miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de sólidos de resina. En determinadas realizaciones, el polímero de formación de película principal tiene un contenido de hidrógeno activo que oscila entre cualquier combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores  
5 enumerados. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal tiene un contenido de hidrógeno activo que oscila entre 2 y 3 miliequivalentes de hidrógeno activo por gramo de sólidos de resina.

El alcance de la formación de grupos de sales catiónicas debe ser tal que cuando la resina se mezcla con un medio  
10 acuoso y otros ingredientes, se formará una dispersión estable de la composición de recubrimiento electrodepositable. Por «dispersión estable» se entiende una que no se asienta o es fácilmente redispersable si se produce alguna sedimentación. Además, la dispersión debe tener un carácter catiónico suficiente para que las partículas de resina dispersadas se depositen sobre un cátodo cuando se establece un potencial eléctrico entre un ánodo y un cátodo sumergido en la dispersión acuosa.

En determinadas realizaciones, el polímero de formación principal en la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención comprende  $\geq 0,1$  miliequivalentes del grupo de sales catiónicas por gramo de sólidos de resina. En otras realizaciones, el polímero de formación principal comprende  $\leq 3,0$  miliequivalentes del grupo de sales catiónicas por gramo de sólidos de resina. En algunas realizaciones, los  
20 miliequivalentes del grupo de sales catiónicas por gramo de sólidos de resina en el polímero de formación de película principal oscilan entre cualquier combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la composición de recubrimiento electrodepositable comprende de 0,1 a 0,7 miliequivalentes del grupo de sales catiónicas por gramo de sólidos de resina.

Además, en algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal normalmente no está gelificado, teniendo un peso molecular promedio en número  $\geq 2000$ . En otras realizaciones, el polímero de formación de película principal no está gelificado y tiene un peso molecular promedio en número de  $\leq 15.000$ . En determinadas realizaciones, el peso molecular medio del polímero de formación de película principal oscila entre cualquier  
30 combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el peso molecular medio del polímero de formación de película principal oscila entre 5000 y 10.000. Tal como se usa en el presente documento, «no gelificado» significa un polímero que está sustancialmente libre de reticulación, y antes de la formación del grupo de sales catiónicas, la resina tiene una viscosidad intrínseca medible cuando se disuelve en un disolvente adecuado. A diferencia, una resina gelificada, que  
35 tiene un peso molecular esencialmente infinito, tendría una viscosidad intrínseca demasiado alta para medir.

En determinadas realizaciones, el polímero de formación de película principal está presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad  $\geq 40$  % en peso basado en el peso de sólidos de resina totales presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable. En otras realizaciones, el polímero de formación  
40 de película principal está presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad  $\leq 95$  % en peso basado en el peso de sólidos de resina totales presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable. En algunas realizaciones, el porcentaje en peso del polímero de formación de película principal en la composición de recubrimiento electrodepositable oscila entre cualquier combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por ejemplo, el polímeros de  
45 formación de película principal está presente en la composición de recubrimiento electrodepositable en una cantidad que oscila entre 50 % y 75 % en peso basado en el peso de los sólidos de resina totales presentes en la composición de recubrimiento electrodepositable.

En algunas realizaciones, los principales polímeros de formación de película pueden seleccionarse entre polímeros acrílicos catiónicos tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N.º 3.455.806 y 3.928.157. En algunas realizaciones, el polímero de formación de película principal se puede seleccionar entre los polímeros descritos en la Patente de EE.UU. N.º 6.165.338 y 4.543.376. En determinadas realizaciones, los principales polímeros de formación de película pueden seleccionarse de polímeros que contienen grupos hidroxilo, incluyendo, sin limitación, los productos de reacción de: (i) bisfenol A y óxido de etileno, (ii) bisfenol A y óxido de propileno, (iii) bisfenol A y óxido de polietileno y/o diaminas de óxido de polipropileno, y/o (iv) bisfenol A y bisfenol A diglicídico también. En otras realizaciones, los polímeros de formación de película principales pueden ser polímeros que contienen grupos de sales de amina, incluyendo, sin limitación, los productos de reacción solubilizados en ácido de poliepóxidos y aminas primarias o secundarias tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N.º 3.663.389; 3.984.299; 3.947.338; 3.947.339; y 4.116.900. Las aminas primarias o secundarias adecuadas incluyen, sin limitación, metil etanolamina, dietanolamina, dietilentríamina dicetimina, dietilamina, dimetilamina, otras dialquilaminas, amino propildietanol amina o combinaciones de las mismas. Generalmente, estos polímeros que contienen un grupo de sal de amina se usan en combinación con un agente de endurecimiento con isocianato bloqueado. El isocianato puede estar completamente bloqueado como se describe en la antedicha Patente de EE.UU. N.º 3.984.299 o el isocianato puede ser parcialmente bloqueado y reaccionado con la cadena principal polimérica tal como se describe en la Patente de EE.UU. N.º 3.947.338. Además, las composiciones de un componente como las descritas en la Patente de EE.UU. N.º 4.134.866 y DE-OS N.º 2,707,405 se pueden usar como la resina de formación de película.

Además de los polímeros que contienen grupos de sal de amina, también pueden emplearse polímeros que contienen grupos de sal de amonio cuaternario. Ejemplos de estos polímeros son aquellos que se forman haciendo reaccionar un poliepóxido orgánico con una sal de amina terciaria. Dichos polímeros se describen en la Patente de EE.UU. N.º 3.962.165; 3.975.346; y 4.001.101. Ejemplos de otros polímeros catiónicos son polímeros que contienen grupos de sales de sulfonio ternario y polímeros que contienen grupos de sal de fosfonio cuaternario tales como los descritos en la Patente de EE.UU. N.º 3.793.278 y 3.984.922, respectivamente. Además, se pueden usar polímeros de formación de película que curan por transesterificación tal como se describe en la Solicitud Europea N.º 12463. Además, se pueden usar las composiciones catiónicas preparadas a partir de bases de Mannich tales como las descritas en la Patente de EE.UU. N.º 4.134.932.

Como se ha indicado anteriormente, además del (a) polímero de formación de película principal, la mezcla de resinas comprende además (b) un agente de endurecimiento (reticulador) que es reactivo con grupos funcionales reactivos, tales como grupos de hidrógeno activo, sobre el polímero de formación de película principal. Los agentes de endurecimiento que se pueden usar con la presente invención incluyen, pero sin limitación, uretano, isocianato, éster o combinaciones de los mismos.

Se entenderá que los ejemplos no limitantes de agentes de endurecimiento de uretano incluyen los productos de (i) una reacción amina-carbonato y/o (ii) una reacción isocianato-alcohol.

Ejemplos no limitantes de carbonatos cíclicos adecuados que pueden utilizarse para formar el agente de endurecimiento de uretano, incluyen, sin limitación, carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de butileno, o combinaciones de los mismos. Ejemplos no limitantes de carbonatos acíclicos adecuados que pueden utilizarse para formar el uretano, incluyen, sin limitación, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo, carbonato de dipropilo, carbonato de metilpropilo, carbonato de dibutilo o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones de la presente invención, el carbonato acíclico comprende carbonato de dimetilo. Ejemplos no limitantes de aminas adecuadas que pueden utilizarse para formar el uretano, incluyen, sin limitación, dietilentriamina, dipropilentriamina, bis-hexametilentriamina, isofocon diamina, 4'-bis-aminociclohexilamina, xililen diamina, N-hidroxietil etilendiamina, hexametilentriamina, trisaminoetilamina o combinaciones de las mismas. En algunas realizaciones, el agente de endurecimiento es un producto de reacción de una poliamina y un carbonato cíclico. Se entenderá que en determinadas realizaciones, las aminas primarias de la poliamina se hacen reaccionar con el carbonato cíclico. En algunas realizaciones de la presente invención, el producto de reacción de la poliamina y el carbonato cíclico puede entonces hacerse reaccionar con un polímero epoxi funcional tal como los usados para preparar el vehículo principal y/o el vehículo de molienda. Específicamente, en algunas realizaciones, la amina secundaria del producto de reacción se hace reaccionar con el grupo funcional epoxi del polímero epoxi funcional.

Ejemplos no limitantes de los isocianatos adecuados que pueden utilizarse para formar el agente de endurecimiento de uretano incluyen, sin limitación, diisocianato de tolueno, 4,4'-diisocianato de metileno difenilo, diisocianato de isofocon, diisocianato de hexametileno, xililen diisocianato, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianatos alifáticos de cadena lineal tales como diisocianato de 1,4-tetrametileno, diisocianato de norbornano y diisocianato de 1,6-hexametileno diisocianato de isofocon y 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato), diisocianatos aromáticos tales como diisocianato de p-fenileno, difenilmetano-4,4'-diisocianato y 2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno, poliisocianatos superiores tales como trifenilmetano-4,4',4-triisocianato, 1,2,4-triisocianato de benceno y polimetileno polifenilo isocianato y trímeros de diisocianato de 1,6-hexametileno o combinaciones de los mismos. Debe señalarse que los dímeros, trímeros y materiales funcionales superiores de estos isocianatos también pueden utilizarse en la presente invención. Ejemplos no limitantes de alcoholes adecuados que pueden utilizarse para formar el uretano incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, éteres de glicol y otros alcoholes.

Como se ha indicado anteriormente, los agentes de endurecimiento adecuados para polímeros que contienen grupos de sal de amina, polímeros acrílicos catiónicos y/o polímeros que contienen grupos hidroxilo incluyen isocianatos así como isocianatos bloqueados. Debe señalarse que, tal como se usa en el presente documento, «isocianatos» también incluyen poliisocianatos y viceversa. El agente de endurecimiento de poliisocianato puede ser un poliisocianato completamente bloqueado con ningún grupo isocianato sustancialmente libre, o puede ser parcialmente bloqueado y reaccionado con la cadena principal de resina como se describe en la patente de EE.UU. N.º 3.984.299. El poliisocianato puede ser un poliisocianato alifático, aromático, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, se utilizan diisocianatos, aunque en otras realizaciones se pueden usar poliisocianatos superiores en lugar de o en combinación con diisocianatos.

También se pueden usar prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles tales como neopentilglicol y trimetilol propano o con polioles poliméricos tales como policaprolactona dioles y trioles (relación de equivalentes NCO/OH mayor a uno). Puede usarse una mezcla de difenilmetano-4,4'-diisocianato y polimetileno polifenilo isocianato.

Se puede usar cualquier alcohol o poliol adecuado como agente de bloqueo para el poliisocianato en la composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención, siempre que el agente se desbloquee a la temperatura de endurecimiento y siempre que no se forme un producto gelificado. Por ejemplo, Los alcoholes adecuados

incluyen, sin limitación, metanol, etanol, propanol, alcohol isopropílico, butanol, 2-etilhexanol, butoxietanol, hexiloxietanol, 2-etilhexiloxietanol, n-butanol, ciclohexanol fenilcarbinol, metilfenilcarbinol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, éter monometílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol o combinaciones de los mismos.

5 En determinadas realizaciones de la presente invención, el agente de bloqueo comprende uno o más 1,3-glicoles y/o 1,2-glicoles. En una realización de la presente invención, el agente de bloqueo comprende uno o más 1,2-glicoles, normalmente uno o más C<sub>3</sub> a C<sub>6</sub> 1,2-glicoles. Por ejemplo, el agente de bloqueo puede seleccionarse de al menos uno de 1,2-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,2-butanodiol, 1,2-pentanodiol, trimetilpentenodiol y/o 1,2-hexanodiol.

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

15 Como se ha indicado anteriormente, en algunas realizaciones, el agente de endurecimiento que se usa en la presente invención es un agente de endurecimiento de éster. Debe señalarse que, tal como se usa en el presente documento, «éster» también incluye poliésteres. En consecuencia, en algunas realizaciones, un agente de endurecimiento de poliéster. Los agentes de endurecimiento de poliéster adecuados incluyen materiales que tienen más de un grupo éster por molécula. Los grupos éster están presentes en una cantidad suficiente para efectuar la reticulación, por ejemplo a temperaturas de hasta 250 °C, y tiempos de endurecimiento de hasta 90 minutos. Debe entenderse que las temperaturas de curado y los tiempos de curado aceptables dependerán de los sustratos a recubrir y de sus usos finales.

20 Los compuestos generalmente adecuados como agente de endurecimiento de poliéster son poliésteres de ácidos policarboxílicos. Ejemplos no limitantes incluyen ésteres de bis(2-hidroxiálquil) de ácidos dicarboxílicos, tales como bis(2-hidroxi-butil)azelato y bis(2-hidroxi-etil)tereftalato; tri(2-etilhexanoil)trimelitato y poli(2-hidroxiálquil)ésteres de semiésteres ácidos preparados a partir de un anhídrido de ácido dicarboxílico y un alcohol, incluyendo alcoholes polihídricos. Este último tipo es adecuado para proporcionar un poliéster con una funcionalidad final de más de 2. Un ejemplo adecuado incluye un poliéster preparado haciendo reaccionar en primer lugar cantidades equivalentes del anhídrido de ácido dicarboxílico (por ejemplo, anhídrido succínico o anhídrido ftálico) con un alcohol trihídrico o tetrahídrico, tal como glicerol, trimetilolpropano o pentaeritrol, a temperaturas por debajo de 150 °C, y a continuación hacer reaccionar el poliéster ácido con al menos una cantidad equivalente de un alcano epoxi, tal como 1,2-epoxi butano, óxido de etileno u óxido de propileno. El agente de endurecimiento de poliéster (ii) puede comprender un anhídrido. Otro poliéster adecuado comprende un poli-alquilenglicol tereftalato de 2-hidroxi-álquil inferior terminado.

35 En algunas realizaciones, el poliéster comprende al menos un grupo éster por molécula en el que el átomo de carbono adyacente al hidroxilo esterificado tiene un grupo hidroxilo libre.

40 También es adecuado el poliéster tetrafuncional preparado a partir del producto semiéster intermedio preparado por reacción de anhídrido trimelítico y propilenglicol (relación molar 2:1) y haciendo reaccionar a continuación el producto intermedio con 1,2-epoxibutano y el éster glicídico de ácidos monocarboxílicos ramificados.

45 En algunas realizaciones, cuando la resina que contiene hidrógeno activo comprende grupos de sales catiónicas, el agente de endurecimiento de poliéster está sustancialmente libre de ácido. Para los fines de la presente invención, por «sustancialmente libre de ácido» se entiende que tiene menos de 0,2 meq/g de ácido. Para los sistemas acuosos, por ejemplo para el recubrimiento electrolítico catódico, composiciones de recubrimiento, los agentes de endurecimiento de poliéster adecuados pueden incluir poliésteres no ácidos preparados a partir de un anhídrido de ácido policarboxílico, uno o más glicoles, alcoholes, monoéteres de glicol, polioles y/o monoepóxidos.

50 Los anhídridos policarboxílicos adecuados pueden incluir anhídridos de ácidos dicarboxílicos, tales como anhídrido succínico, anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, anhídrido trimelítico, anhídrido hexahidroftálico, anhídrido metilhexahidroftálico, dianhídrido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, y dianhídrido piromelítico. Se pueden usar mezclas de anhídridos.

55 Los alcoholes adecuados pueden incluir alcoholes lineales, cíclicos o ramificados. Los alcoholes pueden ser de naturaleza alifática, aromática o aralifática. Tal como se usa en el presente documento, los términos glicoles y mono-epóxidos pretenden incluir compuestos que no contienen más de dos grupos alcohol por molécula que pueden hacerse reaccionar con funciones de ácido carboxílico o anhídrido por debajo de la temperatura de 150 °C.

60 Los mono-epóxidos adecuados pueden incluir ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos ramificados. Además, se pueden usar óxidos de alqueno, tales como óxido de etileno u óxido de propileno. Los glicoles adecuados pueden incluir, por ejemplo, etilenglicol y polietilenglicoles, propilenglicol y polipropilenglicoles y 1,6-hexanodiol. Se pueden usar mezclas de glicoles.

65

Los poliésteres no ácidos pueden prepararse, por ejemplo, haciendo reaccionar, en una o más etapas, anhídrido trimelítico (TMA) con ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos ramificados en una relación molar de 1:1,5 a 1:3, si se desea con la ayuda de un catalizador de esterificación tal como octoato de estaño o bencil dimetilamina, a temperaturas de 50-150 °C. Además, el anhídrido trimelítico puede hacerse reaccionar con 3 equivalentes molares de un monoalcohol tal como 2-etilhexanol.

Como alternativa, el anhídrido trimelítico (1 mol) puede hacerse reaccionar en primer lugar con un glicol o un éter monoalquílico de glicol, tal como éter monobutílico de etilenglicol en una relación molar de 1:0,5 a 1:1, después de lo cual el producto se deja reaccionar con 2 moles de ésteres de glicidilo de ácidos monocarboxílicos ramificados. Además, el anhídrido del ácido policarboxílico, es decir, los que contienen dos o tres funciones carboxilo por molécula) o una mezcla de anhídridos de ácido policarboxílico, se pueden hacer reaccionar simultáneamente con un glicol, tal como 1,6-hexanodiol y/o mono-éter de glicol y monoepóxido, después de lo cual el producto se puede hacer reaccionar con mono-epóxidos, si se desea. Para las composiciones acuosas, estos poliésteres no ácidos también pueden modificarse con poliaminas tales como dietilentriamina para formar poliésteres amida. Dichos poliésteres «modificados con amina» se pueden incorporar a los aductos de las aminas lineales o ramificadas descritas anteriormente para formar ésteres de aductos de aminas de autoendurecimiento.

Los poliésteres no ácidos de los tipos descritos anteriormente, normalmente son solubles en disolventes orgánicos y normalmente pueden mezclarse fácilmente con la resina de formación de película principal descrita anteriormente.

Los poliésteres adecuados para su uso en un sistema acuoso o mezclas de dichos materiales se dispersan en agua normalmente en presencia de resinas que comprenden grupos de sales catiónicas.

En algunas realizaciones, los agentes de endurecimiento de poliisocianato se utilizan normalmente conjuntamente con los polímeros de formación de película catiónicos principales en cantidades de  $\geq 5$  % en peso basado en el peso total de los sólidos de resina del baño de electrodeposición. En otras realizaciones, los agentes de endurecimiento de poliisocianato se utilizan normalmente conjuntamente con los polímeros de formación de película catiónicos principales en cantidades de  $\leq 60$  % en peso basado en el peso total de los sólidos de resina del baño de electrodeposición. En otras realizaciones más, la cantidad de polímero de formación de película principal puede oscilar entre cualquier combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por ejemplo, los agentes de endurecimiento de poliisocianato pueden utilizarse conjuntamente con los polímeros de formación de película principal catiónicos en una cantidad que oscila entre 20 % a 50 % en peso basado en el peso total de los sólidos de resina del baño de electrodeposición.

En algunas realizaciones, el agente de endurecimiento que se puede usar en la composición de recubrimiento por electrodeposición es el agente de endurecimiento que se describe en la Patente de EE.UU. N.º 5.902.473.

Se entiende que un experto en la técnica puede determinar un agente de endurecimiento apropiado para un polímero de formación de película principal particular basado en la funcionalidad del polímero de formación de película principal.

En determinadas realizaciones, al menos una porción del agente de endurecimiento está químicamente unida al polímero de formación de película principal. En otras realizaciones, el agente de endurecimiento no está químicamente unido al polímero de formación de película principal y se añade como un aditivo a la composición de recubrimiento electrodepositable.

El segundo componente (vehículo de molienda) de un baño de electrodeposición comprende generalmente una composición de pigmento (pasta de pigmento), que puede tener uno o más pigmentos, un polímero dispersable en agua y, opcionalmente, aditivos tales como tensioactivos, agentes humectantes, catalizadores, adyuvantes de dispersión o combinaciones de los mismos. Debe señalarse que el polímero dispersable en agua del vehículo de molienda puede ser igual o diferente del polímero de formación de película principal en la mezcla de resina. La composición del pigmento usado en el vehículo de molienda puede ser del tipo convencional que comprende pigmentos de, por ejemplo, óxidos de hierro, cromato de estroncio, negro de humo, polvo de carbón, dióxido de titanio, talco, sulfato de bario, así como pigmentos de color tales como amarillo de cadmio, rojo de cadmio, amarillo de cromo y similares. En algunas realizaciones, la composición de pigmento puede comprender pigmentos de efecto tales como, pero no de forma limitativa, pigmentos electroconductores y/o fotocromáticos. El contenido del pigmento de la dispersión se expresa generalmente como una relación de pigmento a resina. En la práctica de la invención, cuando se emplea pigmento, la relación de pigmento a resina está generalmente dentro del intervalo de aproximadamente 0,02:1 a 1:1. Los otros aditivos mencionados anteriormente están generalmente en la dispersión en cantidades de aproximadamente 0,01 % a 3 % en peso basado en el peso de sólidos de resina.

El primer y segundo componentes del baño de electrodeposición están dispersos juntos en un medio acuoso que comprende agua y, generalmente, disolventes de coalescencia para formar el baño de electrodeposición. Los disolventes de coalescencia útiles que se pueden usar en el baño de electrodeposición incluyen, pero sin limitación, hidrocarburos, alcoholes, ésteres, éteres y/o cetonas. En una realización, los disolventes de coalescencia incluyen alcoholes, polioles y cetonas. Los disolventes de coalescencia específicos incluyen isopropanol, butanol, 2-

etilhexanol, isoforona, 2-metoxipentanona, etileno y propilenglicol y los éteres monoetílico, monobutílico y monohexílico del etilenglicol. En determinadas realizaciones, la cantidad del disolvente de coalescencia usado en el baño de electrodeposición es  $\geq 0,01$  % en peso basado en el peso total del medio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición. En otras realizaciones, la cantidad del disolvente de coalescencia usado en el baño de electrodeposición es  $\leq 25$  % en peso basado en el peso total del medio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición. En otras realizaciones más, la cantidad del disolvente de coalescencia usado en el baño de electrodeposición puede oscilar entre cualquier combinación de valores, que fueron enumerados en las oraciones anteriores, incluyendo los valores enumerados. Por ejemplo, en una realización, la cantidad del disolvente de coalescencia usado en el baño de electrodeposición puede oscilar entre 0,05 % a 5 % en peso basado en el peso total del medio acuoso usado para preparar el baño de electrodeposición.

Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones, la guanidina cíclica y/o el fenol sin reaccionar pueden estar en forma de un aditivo que se añade a una composición de recubrimiento electrodepositable. En algunas realizaciones, el aditivo se añade «en estado puro», es decir, se añade directamente a la composición de recubrimiento electrodepositable sin antes mezclar o reaccionar con los otros componentes que comprenden la composición de recubrimiento electrodepositable. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el aditivo se añade «en estado puro» a un baño de electrodeposición y/o a componentes que se usan para formar el baño de electrodeposición (por ejemplo, mezcla de resina y/o vehículo de molienda). En otras realizaciones, el aditivo se añade a un medio acuoso antes de que el medio acuoso se añada al baño de electrodeposición. Por ejemplo, el aditivo puede añadirse a un medio acuoso, que se añade al baño de electrodeposición, después de que el baño de electrodeposición haya sido preparado (es decir, se añade después). En algunas realizaciones, el aditivo se añade «en estado puro» a la mezcla de resina y/o al vehículo de molienda antes de que la mezcla de resina y/o el vehículo de molienda se dispersen en un medio acuoso. En otras palabras, el aditivo se puede añadir a la mezcla de resina y/o al vehículo de molienda antes de la formación del baño de electrodeposición. La preparación de dicho aditivo se tratará con mayor detalle en la sección de Ejemplos a continuación.

En determinadas realizaciones, el aditivo que se añade a la composición de recubrimiento electrodepositable comprende un producto de reacción de la guanidina cíclica y un compuesto monofuncional o una mezcla que comprende un fenol sin reaccionar y un compuesto monofuncional. Los compuestos monofuncionales adecuados incluyen, sin limitación, fenil glicidilo o 2-etilhexil glicidil éter.

En determinadas realizaciones, la guanidina cíclica de la presente invención se incorpora a la mezcla de resina y/o el vehículo de molienda como parte de una mezcla que comprende la guanidina cíclica y el fenol sin reaccionar. Se apreciará que la guanidina cíclica así como el componente adicional son ambos reactivos con un grupo funcional sobre el polímero de formación de película principal y/o el polímero dispersable en agua de la mezcla de resina y/o vehículo de molienda, respectivamente.

Además, en algunas realizaciones, la guanidina cíclica de la presente invención se incorpora a la mezcla de resina y/o en el vehículo de molienda como parte de una mezcla que comprende la guanidina cíclica y un componente adicional. Se apreciará que la guanidina cíclica así como el componente adicional son ambos reactivos con un grupo funcional sobre el polímero de formación de película principal y/o el polímero dispersable en agua de la mezcla de resina y/o vehículo de molienda, respectivamente. En algunas realizaciones, el componente adicional es un «paquete de amina» que se añade a la mezcla de resina y/o al vehículo de molienda. Tal como se usa en el presente documento, «paquete de amina» se refiere a una mezcla de aminas, tal como, sin limitación, poliaminas, aminas primarias, aminas secundarias, aminas-carbamatos, aminas terciarias o combinaciones de las mismas.

En otras realizaciones, el componente adicional puede incluir un sulfuro o una combinación de un paquete de amina y un sulfuro. Los sulfuros adecuados que se pueden utilizar en la presente invención incluyen, pero sin limitación, sulfuros hidroxil funcionales, tales como tiodietanol.

En determinadas realizaciones, el componente adicional comprende otros grupos funcionales tales como, sin limitación, alcoholes, aminas terciarias, uretanos, ureas, cetiminas, carbamatos o combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, el grupo funcional carbamato es un producto de reacción de una poliamina y un carbonato, tal como un carbonato cíclico. Las poliaminas adecuadas que pueden utilizarse para formar el carbamato incluyen, sin limitación, dietilentriamina, dipropilentriamina, bis-hexametilentriamina, isoforon diamina, 4'-bis-aminociclohexilamina, xililen diamina, N-hidroxietyl etilendiamina, hexametilentriamina, trisaminoetilamina o combinaciones de las mismas. En determinadas realizaciones, la poliamina comprende aminas primarias y/o secundarias. Los carbonatos adecuados que pueden utilizarse para formar el carbamato incluyen, sin limitación, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno o mezclas de los mismos.

En algunas realizaciones, el componente adicional comprende un producto de reacción de una poliamina y un carbonato. Las poliaminas y los carbonatos que se enumeran en el párrafo anterior son adecuados para su uso en la formación de dicho producto de reacción. En determinadas realizaciones, la poliamina comprende una amina primaria y una amina secundaria. En algunas realizaciones, al menos una porción de la amina primaria de la poliamina se hace reaccionar con un carbonato cíclico para formar un carbamato.

En algunas realizaciones, la guanidina cíclica es el único componente de la mezcla que reacciona con el polímero de la mezcla de resina y/o del vehículo de molienda. En determinadas realizaciones, el fenol sin reaccionar se añade al producto de reacción de la guanidina cíclica en la mezcla de resina y/o en el vehículo de molienda.

5 Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones, la guanidina cíclica y/o la fuente de fenol sin reaccionar se pueden incorporar a un polímero, tal como el polímero de formación de película principal y/o el polímero dispersable en agua del vehículo de molienda, de una composición de recubrimiento electrodepositable. Para una mayor claridad, el polímero de formación de película principal y el polímero dispersable en agua del  
10 vehículo de molienda se denominarán generalmente «polímero». Por ejemplo, la guanidina cíclica puede incorporarse a un polímero mediante una reacción entre la guanidina cíclica y un grupo funcional sobre el polímero. En algunas realizaciones, la guanidina cíclica se incorpora en un polímero epoxi funcional mediante la reacción con un grupo funcional epoxi sobre el polímero. La preparación de un polímero que incorpora la guanidina cíclica se tratará con mayor detalle en la sección de Ejemplos a continuación.

15 En algunas realizaciones de la presente invención, el producto de la reacción polimérica de la guanidina cíclica y un polímero puede presentarse catiónico y dispersable en agua mediante diversos métodos. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el producto de reacción de un polímero y la guanidina cíclica se presenta catiónico y dispersable en agua mediante la neutralización de al menos una porción de los restos de la guanidina cíclica que está unida al polímero con un ácido tal como ácido láctico, ácido acético, ácido fórmico sulfámico, ácido fosfórico, ácido  
20 metanosulfónico, ácido para toluenosulfónico, ácido dimetilolpropiónico, otros ácidos o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el polímero se presenta catiónico y dispersable en agua mediante la neutralización de al menos una porción de las aminas que están unidas al polímero con un ácido (es decir, las guanidinas cíclicas no se neutralizan). En otras realizaciones más, el polímero se presenta catiónico y dispersable en agua mediante la neutralización de al menos una porción de las guanidinas cíclicas y al menos una porción de las  
25 aminas, cada una de las cuales está unida al polímero, con un ácido.

Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones de la invención, el agente de endurecimiento que se utiliza en la composición de recubrimiento electrodepositable comprende el producto de reacción de la guanidina cíclica y un isocianato y, en determinadas realizaciones, comprende además la fuente de fenol sin reaccionar. En algunas realizaciones, el isocianato comprende un isocianato alifático, un isocianato aromático o  
30 combinaciones de los mismos. Una ventaja potencial de estas realizaciones es que la incorporación de la guanidina cíclica en el agente de endurecimiento crea un catalizador de endurecimiento bloqueado. En otras palabras, tras la aplicación de calor al agente de endurecimiento, la guanidina cíclica se libera del agente de endurecimiento y se utiliza para catalizar el procedimiento de endurecimiento de la composición de recubrimiento electrodepositable.

35 Además, en algunas realizaciones, la guanidina cíclica se usa para bloquear al menos una porción del agente de endurecimiento. En algunas realizaciones, la fuente de fenol sin reaccionar se añade al producto de reacción de la guanidina cíclica que se usa para bloquear al menos una porción del agente de endurecimiento. En consecuencia, se entenderá que una vez que el agente de endurecimiento se desbloquea (es decir, la guanidina cíclica ya no  
40 bloquea el agente de endurecimiento), el agente de endurecimiento puede reaccionar con grupos funcionales sobre el polímero de formación de película principal, curando por tanto el polímero de formación de película principal mientras que la guanidina cíclica cataliza el proceso de endurecimiento.

45 Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones, un aditivo de control de cráteres, que se puede incorporar en la composición de recubrimiento electrodepositable, puede comprender la guanidina cíclica. En determinadas realizaciones, la fuente de fenol sin reaccionar se añade al producto de reacción de la guanidina cíclica y al aditivo de control de cráteres. Los aditivos de control de cráteres adecuados incluyen, sin limitación, los descritos en la Patente de EE.UU. N.º 4.420.574, 4.423.166 y 4.423.850. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la guanidina cíclica puede usarse en lugar de al menos una porción de las aminas que se utilizan para formar el aditivo  
50 de control de cráteres.

Como se ha indicado anteriormente, en algunas realizaciones, un microgel, que se puede incorporar en la composición de recubrimiento electrodepositable, puede comprender la guanidina cíclica. En algunas realizaciones, la fuente de fenol sin reaccionar se añade al producto de reacción de la guanidina cíclica y al microgel. Un microgel  
55 adecuado que se puede utilizar se describe en la Patente de EE.UU. N.º 5.096.556. Por ejemplo, en determinadas realizaciones, la guanidina cíclica puede usarse en lugar de al menos una porción de las aminas que se utilizan para formar el microgel.

60 La composición de recubrimiento electrodepositable de la presente invención se pueden aplicar a varios sustratos. En consecuencia, la presente invención se refiere además a un sustrato que se recubre, al menos en parte, con la composición de recubrimiento electrodepositable descrita en el presente documento. Se entenderá que la composición de recubrimiento por electrodeposición se puede aplicar sobre un sustrato como monocapa o como capa de recubrimiento en un compuesto de recubrimiento multicapa. Ejemplos no limitantes de un sustrato adecuado pueden incluir un metal, una aleación de metal y/o un sustrato que ha sido metalizado, tal como plástico niquelado.  
65 Por ejemplo, el metal o la aleación de metal puede incluir aluminio y/o acero. En una realización, el acero podría ser acero laminado en frío, acero electrogalvanizado y acero galvanizado por inmersión en caliente. En una realización,



al menos una porción de la superficie de la superficie del metal sobre la que se aplica el recubrimiento se trata previamente con fosfato, tal como fosfato de cinc. En determinadas realizaciones, el sustrato recubierto puede comprender una porción de un vehículo tal como un cuerpo de vehículo (por ejemplo, sin limitación, una puerta, panel de carrocería, tapa de maletero, panel de techo, capó y/o techo) y/o una montura de vehículo. Tal como se usa en el presente documento, el término «vehículo» o sus variaciones incluye, pero sin limitación, vehículos terrestres civiles, comerciales y militares tales como coches y camiones.

Además, la composición del recubrimiento electrodepositable de la presente invención puede aplicarse sobre el sustrato para transmitir una amplia diversidad de propiedades tales como, pero no de forma limitativa, resistencia a la corrosión, resistencia a las virutas, relleno (es decir, capacidad de ocultar la rugosidad del sustrato subyacente), resistencia a la abrasión, daño por impacto, resistencia a la llama y/o al calor, resistencia química, resistencia a la luz UV y/o integridad estructural.

Dependiendo del sustrato, la composición de recubrimiento electrodepositable que incluye la adición de fenol sin reaccionar a la composición de recubrimiento que contiene guanidina cíclica puede ser aplicada (es decir, se electrodeposita) sobre un sustrato usando una densidad de corriente de 0,5 a 5 mA/cm<sup>2</sup>, tal como 1 a 3 mA/cm<sup>2</sup>, tal como 1 a 2 mA/cm<sup>2</sup>. Un experto en la técnica comprenderá que la tensión a la que se lleva a cabo la electrodeposición y la longitud del tiempo de electrodeposición, pueden variar y pueden ajustarse para acomodar diversas condiciones de baño de electrodeposición.

En algunas realizaciones, la composición de recubrimiento electrodepositable que incluye la adición de compuestos fenólicos sin reaccionar a la composición de recubrimiento de guanidina cíclica puede demostrar una potencia de proyección mejorada en comparación con recubrimientos similares sin la adición de fenol sin reaccionar. En particular, algunas realizaciones pueden demostrar un uso coulombico de menos de 100 culombios por gramo cuando se aplican sobre un sustrato conductor que no está pretratado. Algunas realizaciones pueden demostrar normalmente un uso coulombico de menos de 50 culombios por gramo, tal como menos de 40 culombios por gramo o menos cuando se aplican sobre sustratos conductores descubiertos no tratados previamente, usando condiciones de recubrimiento limitadas < 1,5 miliamperios por centímetro cuadrado. Algunas realizaciones de la presente invención pueden demostrar un uso coulombico de menos de, por ejemplo, 100 culombios por gramo cuando se aplican sobre un sustrato conductor que contiene un tratamiento previo con un espesor de menos de 1 μm (micrómetro), tal como 0,5 μm (micrómetros).

Después de que el recubrimiento se haya aplicado sobre el sustrato por electrodeposición, en una realización, el recubrimiento se cura cociendo el sustrato a una temperatura elevada que oscila entre 90 °C y 260 °C durante un período de tiempo que oscila entre 1 minuto y 40 minutos.

Como se ha indicado anteriormente, en determinadas realizaciones, la composición del recubrimiento electrodepositable de la presente invención se utiliza en una capa de recubrimiento por electrodeposición que es parte de un compuesto de recubrimiento multicapa que comprende un sustrato con diversas capas de recubrimiento. Las capas de recubrimiento podrían incluir una capa de pretratamiento, tal como una capa de fosfato (por ejemplo, capa de fosfato de cinc) o una capa del Grupo IIIB y/o del Grupo IVB (tal como circonio), una capa de recubrimiento por electrodeposición que resulta de la composición del recubrimiento electrodepositable de la presente invención y las capas de cubierta superior adecuadas (por ejemplo, capa base, capa de cubierta transparente, monocapa pigmentada y composiciones de compuesto de color más claro). Se entiende que las capas de cubierta superior adecuadas incluyen cualquiera de las conocidas en la técnica, y cada una de ellas puede estar independientemente en agua, incluida en el disolvente, en forma de partículas sólidas (es decir, una composición de recubrimiento en polvo), o en forma de una suspensión en polvo. La capa superior incluye normalmente un polímero de formación de película, un material de reticulación y, si es un capa o monocapa base de color, uno o más pigmentos. En una realización, la capa de imprimación está dispuesta entre la capa de recubrimiento por electrodeposición y la capa de cubierta base. En determinadas realizaciones, una o más de las capas de cubierta superior se aplican sobre una capa subyacente sustancialmente sin curar. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se aplica una capa de cubierta transparente sobre al menos una porción de una capa de cubierta base sustancialmente sin curar (húmedo sobre húmedo), y ambas capas se curan simultáneamente en un procedimiento aguas abajo.

Además, en algunas realizaciones, las capas de cubierta superior pueden aplicarse directamente sobre la capa de recubrimiento electrodepositable. En otras palabras, en algunas realizaciones, el sustrato carece de una capa de imprimación. Por ejemplo, en algunas realizaciones, una capa de cubierta base se aplica directamente sobre al menos una porción de la capa de recubrimiento electrodepositable.

También se entenderá que en determinadas realizaciones, las capas de cubierta superior pueden aplicarse sobre una capa subyacente a pesar de que la capa subyacente no haya sido completamente curada. Por ejemplo, se puede aplicar una capa de cubierta transparente sobre una capa de cubierta base aunque la capa de cubierta base no haya sido sometida a una etapa de curado. Ambas capas pueden entonces curarse durante una etapa posterior de endurecimiento eliminando así la necesidad de curar la capa de cubierta base y la capa de cubierta transparente por separado.

En determinadas realizaciones, ingredientes adicionales tales como colorantes y cargas pueden estar presentes en las diversas composiciones de recubrimiento a partir de las cuales resultan las capas de cubierta superiores. Puede usarse cualquier colorante y cargas adecuados. Por ejemplo, el colorante puede añadirse al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Se puede usar un colorante individual o una mezcla de dos o más colorantes en los recubrimientos de la presente invención. Cabe destacar que, en general, el colorante puede estar presente en una capa del compuesto multicapa en cualquiera cantidad suficiente para transmitir la propiedad, el efecto visual y/o de color deseado.

Los colorantes de ejemplo incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de las pinturas y/o los enumerados en la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar en los recubrimientos por molienda o mezcla simple. 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 resultará familiar para los expertos en la técnica.

Los pigmentos de ejemplo y/o composiciones de pigmento incluyen, pero sin limitación, pigmento bruto de carbazol dioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo sal (lacas), bencimidazolona, condensación, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y poli(ftalocianina cíclica), quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo de diceto pirrolo pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo, óxido de cinc, óxido de antimonio, etc. y pigmentos opacificantes UV orgánicos o inorgánicos tales como óxido de hierro, óxido de hierro rojo o amarillo transparente, azul de ftalocianina y mezclas de los mismos. El término «pigmento» y la expresión «carga de color» se pueden usar de forma intercambiable.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero sin limitación, los que se basan en disolvente y/o agua tales como colorantes ácidos, colorantes azoicos, colorantes básicos, colorantes directos, colorantes dispersos, colorantes reactivos, colorantes de disolvente, colorantes de azufre, colorantes con mordiente, por ejemplo, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio, quinacridona, tiazol, tiazina, azo, indigoide, nitro, nitroso, oxazina, ftalocianina, quinolina, estilbeno y trifenil metano.

Las tintas de ejemplo incluyen, pero sin limitación, pigmentos dispersados en vehículos de base acuosa o miscibles en agua tales como AQUA-CHEM 896 disponible en el mercado en Degussa, Inc., CHARISMA COLORANTS y MAXITONER INDUSTRIAL COLORANTS disponibles en el mercado en la división de Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como se ha señalado anteriormente, el colorante puede estar en forma de dispersión que incluye, pero sin limitación, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersados y/o partículas de colorante que producen un color visible y/u opacidad y/o efecto visual deseado. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula de menos de 150 nm, tal como inferior a 70 nm o inferior a 30 nm. Las nanopartículas se pueden producir moliendo pigmentos orgánicos o inorgánicos de reserva con medios de molienda que tienen un tamaño de partícula de menos de 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas de ejemplo y los métodos de preparación de las mismas se identifican en la Patente de EE.UU. N.º 6.875.800 B2. Las dispersiones de nanopartículas también se pueden producir por cristalización, precipitación, condensación en fase gas y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Con el fin de minimizar la re-aglomeración de las nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. Tal como se usa en el presente documento, una «dispersión de nanopartículas recubiertas de resina» se refiere a una fase continua en la que se dispersan «micropartículas compuestas» discretas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina sobre la nanopartícula. Las dispersiones de ejemplo de las nanopartículas recubiertas de resina y los métodos de preparación de las mismas se identifican en la Solicitud de EE.UU. 10/876,031 presentada el 24 de junio de 2004 y en la Solicitud de EE.UU. N.º 60/482,167, presentada el 24 de junio de 2003.

En algunas realizaciones, las composiciones de efectos especiales que se pueden usar en una o más capas del compuesto de recubrimiento multicapa incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como reflectividad, opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de manera que el color del recubrimiento cambia cuando se observa el recubrimiento en ángulos diferentes. Las composiciones de los efectos de color de ejemplo se identifican en la Patente de EE.UU. N.º 6.894.086. Las composiciones de los efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta transparente y/o mica sintética, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia sea resultado de un diferencial de índice de refracción en el material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la superficie del material y el aire.

En otras realizaciones, se puede usar una composición fotosensible y/o una composición fotocromática, que modifica de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz, en varias capas en el compuesto multicapa. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles se pueden activar por exposición a la radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, se cambia la estructura molecular y la estructura modificada muestra un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se retira la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a su estado de reposo, en el que vuelve el color original de la composición. En una realización no limitante, la composición fotocromática y/o fotosensible puede ser incolora en un estado no excitado y mostrar un color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparecer en milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles de ejemplo incluyen colorantes fotocromáticos.

En determinadas realizaciones, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática puede estar asociada y/o al menos parcialmente unida, tal como mediante un enlace covalente, a un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. A diferencia de algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del recubrimiento y cristalizar en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada y/o al menos parcialmente unida a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención, tienen una migración mínima fuera del recubrimiento. Las composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas de ejemplo y métodos para fabricarlas se identifican en la Solicitud de EE.UU. Serie N.º 10/892.919 presentada el 16 de julio de 2004.

Aunque se han descrito en detalle realizaciones específicas de la invención, los expertos en la técnica apreciarán que pueden desarrollarse diversas modificaciones y alternativas a dichos detalles a la luz de las enseñanzas generales de la divulgación. En consecuencia, las disposiciones particulares divulgadas están destinadas a ser ilustrativas solamente y no limitantes en cuanto al alcance de la invención, que debe darse a toda la amplitud de las reivindicaciones adjuntas y todos sus equivalentes.

## Ejemplos

### Ejemplo 1a. Reticulador de uretano

Tabla 1a.

Ingredientes	Partes en peso
2-butoxi etanol	1498,0
Dilaurato de dibutil estaño	4,0
Metanol	947,9
Metil isobutil cetona	1538,6
Diisocianato de difenilmetileno <sup>1</sup>	5628,0
<sup>1</sup> Rubinate M, disponible en Huntsman Corporation	

2-butoxi etanol, dilaurato de dibutil estaño, metanol y metil isobutil cetona se cargaron en un matraz y se calentó a 30 °C. A continuación se añadió diisocianato de difenilmetileno durante tres horas, manteniendo una temperatura máxima durante la adición de 100 °C. Después de completarse la adición, se mantuvo la mezcla durante una hora a 100 °C. El análisis IR no mostró estiramiento de NCO presente, indicando que el isocianato se había consumido completamente.

### Ejemplo 1: Resina I

Tabla 1.

Ingredientes	Partes en peso
EPON 828 <sup>1</sup>	1229,4
Bisfenol A	544,1
Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	140,8
Metil isobutil cetona	59,2
Yoduro de etiltripenilfosfonio	1,2
Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	200,0
Metil isobutil cetona	101,6
1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno <sup>2</sup>	180,2
Dicetimina <sup>3</sup>	102,5
N-metiletanol amina	65,6
ácido acético	26,0
Reticulador de uretano (Ejemplo 1a)	1432,6
Ácido fórmico al 90 %	31,5
Agua	2050,3
Agua	2483,6

<sup>1</sup> Éter diglicídilico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 188, disponible en el mercado en Momentive Specialty Chemicals
<sup>2</sup> Solución que consiste en 28,7 % de 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno y 71,3 % de aducto de bisfenol A-óxido de etileno
<sup>3</sup> Dicetimina derivada de dietilentriamina y metil isobutil cetona (70 % de sólidos en metil isobutil cetona)

Epon 828, bisfenol A, aducto de Bisfenol A-óxido de etileno, metil isobutil cetona y yoduro de etiltrifenilfosfonio se cargaron en un matraz de reacción y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno a 130 °C. La mezcla de reacción se exotermó a 145 °C. La mezcla se mantuvo entonces a 145 °C durante dos horas. Se añadió una segunda adición de aducto de bisfenol A-óxido de etileno y metil isobutil cetona al matraz y se determinó que el peso equivalente de epoxi era de 1,314 (teoría = 1,289). Se estableció una temperatura de 105 °C y se añadió 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno, N-metiletanol amina y dicetimina se añadieron al matraz. La mezcla de reacción se exotermó a 116 °C. Después de completarse la reacción exotérmica, se estableció una temperatura de 120 °C y se mantuvo la mezcla durante una hora. A continuación se añadió ácido acético al matraz, seguido de la adición del reticulador de uretano diez minutos más tarde. Se estableció una temperatura de 110 °C y se mantuvo la mezcla durante 10 minutos. El 85 por ciento en peso de la mezcla se dispersó entonces en agua y ácido fórmico. Después de agitar durante 30 minutos, se añadió la carga de agua adicional. La resina dispersada se destiló entonces a vacío para separar la metil isobutil cetona.

## 15 Ejemplo 2. Resina II

Tabla 2.

Carga	Ingredientes	Partes en peso
1	EPON 828 <sup>1</sup>	504,0
2	Bisfenol A	222,8
3	Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	65,9
4	Metil isobutil cetona	24,5
5	Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,5
6	Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	102,5
7	Metil isobutil cetona	21,5
8	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno <sup>2</sup>	68,5
9	Dicetimina <sup>3</sup>	42,2
10	N-metiletanol amina	27,7
11	Ácido acético	10,0
12	Aducto de fenol (véase el Ejemplo 12-JCS-106)	137,4
13	Reticulador de uretano (Ejemplo 1a)	663,1
14	Ácido fórmico al 90 %	17,2
15	H <sub>2</sub> O	1026,2
16	H <sub>2</sub> O	2110,7

<sup>1</sup> Éter diglicídilico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 188, disponible en el mercado en Momentive Specialty Chemicals

<sup>2</sup> Solución que consiste en 28,7 % de 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno y 71,3 % de aducto de bisfenol A-óxido de etileno

<sup>3</sup> Dicetimina derivada de dietilentriamina y metil isobutil cetona (70 % de sólidos en metil isobutil cetona)

Las cargas 1,2, 3, 4 y 5 se añadieron a un matraz de 4 cuellos equipado con un termopar, aspersor de nitrógeno y un agitador mecánico. Bajo una atmósfera protegida de N<sub>2</sub> y agitación, se calentó el matraz a 130 °C. La mezcla de reacción se exotermó a 157 °C. La mezcla se mantuvo entonces a 145 °C durante dos horas. A continuación las cargas 6 y 7 se añadieron al matraz y se determinó que el peso equivalente de epoxi era de 1,297 (teoría = 1,299). Se estableció una temperatura de 105 °C y se añadieron las cargas 8, 9 y 10 al matraz. La mezcla de reacción se exotermó a 118 °C. Después de completarse la reacción exotérmica, se estableció una temperatura de 122 °C y se mantuvo la mezcla durante una hora. A continuación se añadió la carga 11 al matraz, seguido de la adición de las cargas 12 y 13 diez minutos más tarde. Se estableció una temperatura de 110 °C y se mantuvo la mezcla durante 10 minutos. El 92 por ciento en peso de la mezcla se dispersó entonces en una solución premezclada de 14 y 15 cargadas. Después de agitar durante 30 minutos, se añadió la carga de agua adicional. La resina dispersada se destiló entonces a vacío para separar la metil isobutil cetona. La dispersión acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de 40,08 %.

Los análisis GPC para determinar el peso del polímero y el promedio Z mostraron valores de 9.583 y 19.729, respectivamente y se hicieron con DMF usando patrones de poliestireno.

35

## Ejemplo 3. Resina III

Tabla 3.

Carga	Ingredientes	Partes en peso
1	EPON 828 <sup>1</sup>	504,0
2	Bisfenol A	222,8
3	Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	65,9
4	Metil isobutil cetona	24,5
5	Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,5
6	Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	102,5
7	Metil isobutil cetona	21,5
8	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno <sup>2</sup>	68,5
9	Dicetimina <sup>3</sup>	42,2
10	N-metiletanol amina	27,7
11	Ácido acético	10,0
12	Aducto de fenol (véase el Ejemplo 12-JCS-106)	137,4
13	Reticulador de uretano (Ejemplo 1a)	663,1
14	Ácido fórmico al 90 %	17,2
15	H2O	1026,2
16	H2O	2110,7

<sup>1</sup> Éter diglicídico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 188, disponible en el mercado en Momentive Specialty Chemicals

<sup>2</sup> Solución que consiste en 28,7 % de 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno y 71,3 % de aducto de bisfenol A-óxido de etileno

<sup>3</sup> Dicetimina derivada de dietilentriamina y metil isobutil cetona (70 % de sólidos en metil isobutil cetona)

- 5 Las cargas 1, 2, 3, 4 y 5 se añadieron a un matraz de 4 cuellos equipado con un termopar, aspersor de nitrógeno y un agitador mecánico. Bajo una atmósfera protegida de N<sub>2</sub> y agitación, se calentó el matraz a 130 °C. La mezcla de reacción se exotermó a 160 °C. La mezcla se mantuvo entonces a 145 °C durante dos horas. A continuación se añadieron las cargas 6 y 7 al matraz y se determinó que el peso equivalente de epoxi era de 1,292 (teoría = 1,295). Se estableció una temperatura de 105 °C y se añadieron las cargas 8, 9 y 10 al matraz. La mezcla de reacción se exotermó a 121 °C. Después de completarse la reacción exotérmica, se estableció una temperatura de 122 °C y se mantuvo la mezcla durante una hora. A continuación se añadió la carga 11 al matraz, seguido de la adición de las cargas 12 y 13 diez minutos más tarde. Se estableció una temperatura de 110 °C y se mantuvo la mezcla durante 10 minutos. El 92 por ciento en peso de la mezcla se dispersó entonces en una solución premezclada de 14 y 15 cargadas. Después de agitar durante 30 minutos, se añadió la carga de agua adicional. La resina dispersada se destiló entonces a vacío para separar la metil isobutil cetona. La dispersión acuosa resultante tenía un contenido de sólidos de 40,01 %.

Los análisis GPC para determinar el peso del polímero y el promedio Z mostraron valores de 8.967 y 18.897, respectivamente y se hicieron con DMF usando patrones de poliestireno.

## Ejemplo 4. Resina IV

Tabla 4.

Ingredientes	Partes en peso
EPON 828 <sup>1</sup>	614,7
Bisfenol A	262,2
DEN 425 <sup>2</sup>	14,0
Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	72,5
Metil isobutil cetona	29,8
Yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,6
Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	100,0
Metil isobutil cetona	65,5
1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno <sup>3</sup>	90,6
Dicetimina <sup>4</sup>	51,5
N-metiletanol amina	33,0
Ácido tánico	13,7
Reticulador de uretano (Ejemplo 1a)	720,5
Ácido fórmico al 90 %	25,3
Agua	1029,7
Agua	1258,6

<sup>1</sup> Éter diglicídico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 188, disponible en el mercado en Momentive Specialty Chemicals
<sup>2</sup> Resina epoxi novolac disponible en Dow
<sup>3</sup> Solución que consiste en 29,0 % de 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno y 71,0 % de aducto de bisfenol A-óxido de etileno
<sup>4</sup> Dicitimina derivada de dietilentriamina y metil isobutil cetona (70 % de sólidos en metil isobutil cetona)

Epon 828, bisfenol A, DEN 425, aducto de Bisfenol A-óxido de etileno, metil isobutil cetona y yoduro de etiltrifenilfosfonio se cargaron en un matraz de reacción y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno a 130 °C. La mezcla de reacción se exotermó a 145 °C. La mezcla se mantuvo entonces a 145 °C durante dos horas. Se añadió una segunda adición de aducto de bisfenol A-óxido de etileno y metil isobutil cetona al matraz y se estableció una temperatura de 105 °C. 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno, N-metiletanol amina y dicitimina se añadieron al matraz. La mezcla de reacción se exotermó a 116 °C. Después de completarse la reacción exotérmica, se estableció una temperatura de 120 °C y se mantuvo la mezcla durante una hora. A continuación se añadió ácido tánico al matraz, seguido de la adición del reticulador de uretano diez minutos más tarde. Se estableció una temperatura de 110 °C y se mantuvo la mezcla durante 10 minutos. El 85 por ciento en peso de la mezcla se dispersó entonces en agua y ácido fórmico. Después de agitar durante 30 minutos, se añadió la carga de agua adicional. La resina dispersada se destiló entonces a vacío para separar la metil isobutil cetona.

#### Ejemplo 5. Resina V

Tabla 5.

Ingredientes	Partes en peso
Epon 828 <sup>1</sup>	1546,5
Bisfenol A	658,5
Yoduro de etiltrifenilfosfonio	1,5
Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	245,0
Mazon 1651 <sup>2</sup>	416,1
Epon 828	26,5
Mazon 1651	
Producto intermedio de sal de amina (Ejemplo 5a)	
Agua	

<sup>1</sup> Éter diglicídico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 188, disponible en el mercado en Momentive Specialty Chemicals  
<sup>2</sup> Butil carbitol formal disponible en BASF Corporation

Epon 828, bisfenol A, yoduro de etiltrifenilfosfonio, aducto de bisfenol A-óxido de etileno y mazon 1651 se cargaron en un vaso de reacción equipado con agitador mecánico, condensador y entrada de nitrógeno. La mezcla se calentó a 140 °C y se dejó exotérmica a 191 °C. Tras completarse la reacción exotérmica, la mezcla se enfrió a 160 °C y se mantuvo durante una hora. A continuación se añadió Mazon 1651 para ayudar a enfriar a 120 °C. A 120 °C, se añadieron Epon 828 y Mazon 1651 y la mezcla de reacción se mantuvo durante una hora a esta temperatura. La mezcla se enfrió entonces a 90 °C y se añadió el producto intermedio de sal de amina, que se había calentado previamente a 70 °C, durante 90 minutos. Después de añadir el producto intermedio de sal de amina, se añadió agua y se mantuvo la mezcla durante 6 horas a 80-82 °C.

#### Ejemplo 5A. Producto intermedio de sal de amina

Tabla 5A.

Ingredientes	Partes en peso
Dimetiletanol amina	356,6
Diisocianato de difenilmetileno <sup>1</sup>	528,8
Mazon 1651 <sup>2</sup>	17,7
Ácido fórmico	204,4
Agua	1107,5

<sup>1</sup> PAPI 2940, disponible en Dow  
<sup>2</sup> Butil carbitol formal disponible en BASF Corporation

Se añadió dimetiletanol amina a un vaso de reacción equipado con un agitador mecánico, un condensador y una entrada de nitrógeno y se calentó a 40 °C. Se añadió diisocianato de difenilmetileno durante 90 minutos mientras se mantenía una temperatura máxima de 100 °C. Después de completarse la adición, se mantuvo la mezcla durante 30 minutos. El análisis IR no mostró ningún estiramiento de NCO presente, indicando que el isocianato se había consumido completamente. A continuación se añadió ácido fórmico y agua y la mezcla se mantuvo a 70 °C durante tres horas.

## Ejemplo 6. Resina VI

Tabla 6.

Ingredientes	Partes en peso
EPON 828 <sup>1</sup>	614,7
Bisfenol A	259,9
DEN 425 <sup>2</sup>	17,2
Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	73,2
Metil isobutil cetona	29,8
Yoduro de etiltripenilfosfonio	0,6
Bisfenol A-aducto de óxido de etileno (relación molar 1/6)	100,0
Metil isobutil cetona	50,5
1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno <sup>3</sup>	89,6
Dicetimina <sup>4</sup>	51,6
N-metiletanol amina	33,1
Ácido acético	13,1
Reticulador de uretano (Ejemplo 1a)	720,9
Ácido fórmico al 90 %	15,7
Agua	1032,0
Agua	1249,8

<sup>1</sup> Éter diglicídico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 188, disponible en el mercado en Momentive Specialty Chemicals

<sup>2</sup> Resina epoxi novolac disponible en Dow

<sup>3</sup> Solución que consiste en 29,0 % de 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno y 71,0 % de aducto de bisfenol A-óxido de etileno

<sup>4</sup> Dicetimina derivada de dietilentriamina y metil isobutil cetona (70 % de sólidos en metil isobutil cetona)

- 5 Epon 828, bisfenol A, DEN 425, aducto de bisfenol A-óxido de etileno, metil isobutil cetona y yoduro de etiltripenilfosfonio se cargaron en un matraz de reacción y se calentaron bajo una atmósfera de nitrógeno a 130 °C. La mezcla de reacción se exotermó a 145 °C. La mezcla se mantuvo entonces a 145 °C durante dos horas. Se añadió una segunda adición de aducto de bisfenol A-óxido de etileno y metil isobutil cetona al matraz y se estableció una temperatura de 105 °C. 1,5,7-triazabicyclo [4.4.0] dec-5-eno, N-metiletanol amina y dicetimina se añadieron al
- 10 matraz. La mezcla de reacción se exotermó a 116 °C. Después de completarse la reacción exotérmica, se estableció una temperatura de 120 °C y se mantuvo la mezcla durante una hora. A continuación se añadió ácido acético al matraz, seguido de la adición del reticulador de uretano diez minutos más tarde. Se estableció una temperatura de 110 °C y se mantuvo la mezcla durante 10 minutos. El 85 por ciento en peso de la mezcla se dispersó entonces en agua y ácido fórmico. Después de agitar durante 30 minutos, se añadió la carga de agua adicional. La resina
- 15 dispersada se destiló entonces a vacío para separar la metil isobutil cetona.

## Ejemplo 7. Resina VII

Tabla 7.

Ingredientes	Partes en peso
DER 732 <sup>1</sup>	3523,9
Bisfenol A	853,6
Mazon 1651 <sup>2</sup>	43,8
Bencildimetilamina	8,3
Mazon 1651	274,2
Jeffamina D-400 <sup>3</sup>	924,4
Mazon 1651	43,8
Epon 828 <sup>4</sup> (85 % de sólidos en Mazon 1651)	112,4
Mazon 1651	17,2

<sup>1</sup> Éter diglicídico de propilenglicol (peso molecular 600) disponible en Dow

<sup>2</sup> Butil carbitol formal disponible en BASF Corporation

<sup>3</sup> Polipropilenglicol diamina disponible en Huntsman Corporation

<sup>4</sup> Éter diglicídico de bisfenol A que tiene un peso equivalente de epoxi de 188, disponible en el mercado en Momentive Specialty Chemicals

- 20 Se añadieron DER 732, Bisfenol A y Mazon 1651 a un vaso adecuado equipado con un agitador mecánico, un condensador de reflujo y una entrada de nitrógeno y se calentaron a 130 °C bajo agitación suave. A continuación se añadieron bencildimetilamina y Mazon 1651 y la mezcla de reacción se dejó exotérmica hasta alcanzar una temperatura de 135 °C. Dicha temperatura se mantuvo durante aproximadamente 2 horas y la mezcla de reacción
- 25 tuvo un peso equivalente de epoxi de 1.220 basado en sólidos de resina. Mazon 1651 y Jeffamine D-400 se añadieron secuencialmente al vaso para enfriar la mezcla a 90 °C. La mezcla se mantuvo entonces a esta

temperatura durante 4,5 horas. La mezcla de reacción tenía una viscosidad de JK (determinada con un tubo de viscosidad de burbuja Gardner-Holt con la muestra reducida a 50 % de sólidos en 1-metoxi-2-propanol). A continuación se añadió Epon 828, reducido a 85 % de sólidos en Mazon 1651 y la mezcla de reacción se mantuvo durante 1,5 horas a 90 °C. La resina de epoxi preparada de este modo tenía una viscosidad de burbuja Gardner-Holt de P.

**Ejemplo 8. Pasta VIII**

**Tabla 8a.**

n. <sup>o</sup>	Parte gris	Partes en peso
1	Resina catiónica III	3502
2	Butil carbitol formal <sup>1</sup>	117
3	Propilenglicol n-butil éter <sup>2</sup>	235
4	Etilenglicol n-butil éter <sup>3</sup>	206
5	Negro de humo CSX-333 <sup>4</sup>	101
6	TiO <sub>2</sub> <sup>5</sup>	3017
7	Arcilla de caolín <sup>6</sup>	1164
8	Sulfato de bario <sup>7</sup>	151
9	Agua desionizada	976
		9468,4
<sup>1</sup> Disponible como Mazon 1651 en BASF Corporation <sup>2</sup> Propasol B disponible en Dow Chemical Corporation <sup>3</sup> Butil Cellosolve disponible en Dow Chemical Corporation <sup>4</sup> Cabot Corporation <sup>5</sup> R800E disponible en Tronox Corp. <sup>6</sup> ASP-200 disponible en BASF <sup>7</sup> Blanc Fixe micro disponible en Sachtleben Chemie GMBH		

Los materiales 1 a 4 se mezclaron previamente en un recipiente de plástico de fondo plano. Se añadieron los materiales 5 a 9 y se mezclaron bajo capuchas de alto cizallamiento durante 30 minutos. La pasta se transfirió entonces a un molino de medios RED HEAD equipado con una camisa de enfriamiento con agua y usando un medio zircoa de 2 mm. La pasta se molió entonces hasta que se observó un Hegman > 7.

**Tabla 8b.**

#	Parte de sílice	Partes en peso
1	Resina catiónica III	3643
2	Butil Carbitol formal	122
3	Propilenglicol n-butil éter <sup>2</sup>	244
4	Propilenglicol n-butil éter <sup>2</sup>	214
5	Sílice <sup>8</sup>	559
6	Agua desionizada	132

Los materiales 1 a 4 se mezclaron previamente en un recipiente de acero inoxidable de fondo plano. Se añadió el material 5 y la mezcla se sometió a agitación con una cuchilla de capucha de 7,6 centímetros de diámetro a 3000 rpm durante 35 minutos. Se añadió el material 6 y la mezcla se enfrió aplicando agua fría al exterior del recipiente.

**Tabla 8c.**

#	Pasta combinada: Mezcla de gris y parte de sílice	
1	Parte gris: todo	9468
2	Parte de sílice: todo	4915
3	Agua desionizada	270

La pasta gris mostrada en la Tabla 8a y las capuchas de sílice mostradas en la Tabla 8b se mezclaron juntas bajo agitación suave usando una cuchilla de agitación en forma de hélice.

**Ejemplo 9. Baños de electrocapas**

**Tabla 9.**

Material	Pintura a	Pintura b	Pintura c	Pintura d	Pintura e	Pintura f
Resina I	2619	2619				
Resina II			1342			
Resina III				1344		
Resina VII					1400	



Resina IV						1289
Agua desionizada	2600	2600	1300	1300	1300	1300
Resina VI	234	234	117	117	117	117
Butil Carbitol formal	35,1	35	17,5	17,5	17,5	17,5
Propasol B (éter n-butílico de propilenglicol)					17,5	
Butil Cellosolve	25,4		11,7	11,7		11,7
Mezcla 2/1 de butil cellosolve y Bisfenol-A		38,1				
Agua desionizada	1000	1000	500	500	500	500
Pasta VIII	519	519	264	264	260	264
Material						
Agua desionizada	968	956	449	446	388	501
<b>Suma</b>	<b>8000</b>	<b>8001</b>	<b>4000</b>	<b>4000</b>	<b>4000</b>	<b>4000</b>

5 Para preparar los baños de las electrocapas se diluye una resina principal (1) con agua desionizada (2) bajo agitación suave. Los modificadores y aditivos de estructura de película (números 4 a 7) se añaden al modificador de control de cráter (3) y se mezclan hasta que son uniformes. Esta mezcla se diluye con agua más desionizada (8) y se añade a la mezcla de resina de agitado (1 y 2). La pasta de pigmento del Ejemplo VIII se añade directamente a la mezcla de resina de agitado sin dilución. Se añade agua desionizada (10) para completar el baño de electrocapas.

10 Es la finalidad de la presente invención mejorar la eficiencia de electrodeposición de las electrocapas sobre diversos sustratos metálicos, que usan como sus catalizadores de curado compuestos que contienen grupos guanidina cíclica (esta terminología podría tal vez mejorarse).

**Ejemplo 10. Potencia de proyección**

15 El método de ensayo de Ford usado en los Ejemplos en el presente documento se resume en FLTM B1 120-02. Se utilizaron las siguientes condiciones:

- Condición A: 50 v, 1 minuto, corriente limitada a 1,1 mA/cm<sup>2</sup>, rampa de tensión de 1 minuto;
- Condición D: 100 v, 1 minuto, corriente limitada a 1,1 mA/cm<sup>2</sup>, rampa de tensión de 30 segundos;
- 20 Condición F: 220 v, 2,5 minutos, corriente limitada a 1,1 mA/cm<sup>2</sup>, rampa de tensión de 30 segundos; y
- Condición G: 220 v, Sin límite de amperios, 2,5 minutos, rampa de tensión de 30 segundos.

Tabla 10a. Acero desnudo (APR 28110 disponible en ACT Test Panels LLC, Hillsdale, MI)\*

Fuera de la capa T (°F)	Pintura	Condición G			Condición F		Condición D		Condición A	
		Espesor de la película $\mu\text{m}$ (micrómetro)	Uso coulombico **	Espesor de la película $\mu\text{m}$ (micrómetro)	Uso coulombico	Espesor de la película (micrómetro)	Uso coulombico	Espesor de la película $\mu\text{m}$ (micrómetro)	Uso coulombico	
93	a	24,1	37	0	Infinito	0	Infinito	0	Infinito	
88	b	19,8	37	20,8	37	9,7	40	5,1	68	
92	c	19,1	43	0	Infinito	0	Infinito	0	Infinito	
90	d	19,6	39	20,8	39	10,2	46	5,6	69	
93	e	19,1	55	0,3	3200	0	Infinito	0	Infinito	
92	f	17,8	41	18,0	45	8,1	62	6,1	70	

\* Disolvente limpiado con hidrocarburo alifático seguido de acetona

\*\* La eficiencia coulombica se presenta como culombios por gramo de recubrimiento seco, calculada usando una densidad de película teórica de 1,26 g/cc.

**Tabla 10b. Acero fosfatado ChemFos C700 DI (APR 28630 disponible en ACT Test Panels LLC, Hillsdale, MI)**

Fuera de la capa T (°F)	Pintura	Condición G		Condición F		Condición D		Condición A	
		Espesor de la película mm (micrómetro)	Uso coulombico **	Espesor de la película µm (micrómetro)	Uso coulombico	Espesor de la película µm (micrómetro)	Uso coulombico	Espesor de la película µm (micrómetro)	Uso coulombico
93	a	16,5	40	9,4	103	6,1	89	4,8	64
88	b	17,0	39	16,5	40	6,6	53	3,6	76
92	c	15,0	49	14,5	48	2,8	166	4,3	63
90	d	16,0	43	15,0	46	5,6	62	3,3	70
93	e	15,5	37	13,7	59	6,8	73	5,1	76
92	t	13,5	49	13,0	48	5,3	65	6,1	63

Los datos de potencia de proyección para las pinturas c, f y d se ilustran gráficamente en la Figura 1. Estos datos y los datos proporcionados en las Tablas 10a y 10b anteriores demuestran que las electrocapas que contienen guanidina cíclica que se modifican con fenol sin reaccionar tienen una ventaja distintiva en la propiedad importante de la potencia de proyección y también en la propiedad asociada de la eficiencia eléctrica cuando la tensión, tiempo y densidad de corriente son representativas de las secciones interiores de un artículo recubierto.

**Ejemplo 11. Potencia de proyección sobre acero tratado previamente con circonio.**

Los paneles de acero desnudo (APR 28110) se trataron previamente con Zircobond (un pretratamiento que contiene circonio disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., Marly, Francia). Los paneles se pintaron entonces con pintura a o pintura b y se sometieron a pruebas de potencia de proyección usando una prueba de potencia de proyección de la caja de Ngoya. Los datos se muestran en la Tabla 11.

**Tabla 11. Potencia de proyección (prueba de la caja de Ngoya)**

		Denominación de la cara		
		A	B	C
		(20 Cu/ 90 FF/ 10 Fe)		
		Espesor de la película en micrómetros, potencia de proyección Hgoya		
Pintura a + capa de pretratamiento de ZB*	90°/100 voltios**	17	8	10
Pintura b + capa de pretratamiento de ZB*	90°/100 voltios **	15	10,5	11,5

\* Pretratamiento con zircobond

\*\* La tensión de 100 es demasiado baja para las caras D a G

Estos datos demuestran que la inclusión de BPA en la pintura que contiene guanidina cíclica en combinación con una capa de pretratamiento con zircobond mejora la potencia de proyección aún más.

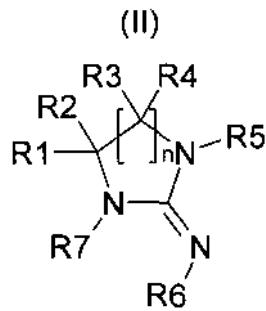
En resumen, los datos mostrados en el presente documento demuestran que cuando se electrodepositan sobre acero desnudo, las ventajas de los compuestos fenólicos a las electrocapas que contienen guanidina cíclica son sorprendentes. Los espesores de la película aplicada resultante y los usos coulómicos son notablemente deseables y son elásticos con respecto a las condiciones eléctricas.

**REIVINDICACIONES**

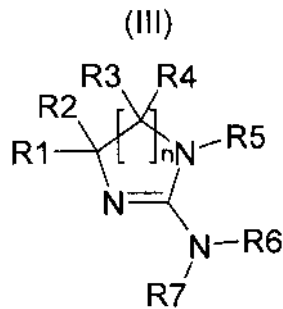
1. Una composición de recubrimiento electrodepositable que comprende:

5 un producto de reacción de un polímero epoxi funcional y una guanidina cíclica  
 y una fuente de fenol sin reaccionar, en donde la fuente de fenol sin reaccionar está presente en una cantidad de  
 al menos 0,5 equivalentes molares a 1 equivalente molar de la guanidina cíclica.  
 en donde la composición de recubrimiento electrodepositable tiene un uso culómbico de menos de 100  
 10 culombios/gramo cuando se deposita sobre un sustrato conductor a una densidad de corriente de  $\leq 1,5$   
 $\text{mAmp/cm}^2$ .

2. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que la guanidina cíclica  
 comprende la estructura (II), la estructura (III) o una combinación de las mismas:



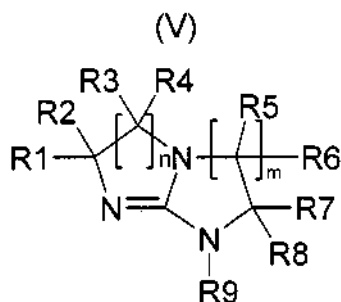
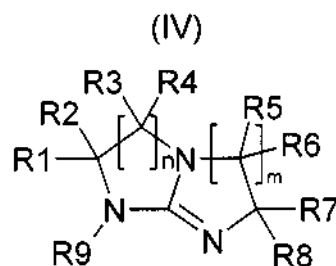
15



20 en las que cada uno de R1, R2, R3, R4, R5, R6 y R7 comprende hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, aromático,  
 organometálico, una estructura polimérica o juntos pueden formar un cicloalquilo, un arilo o una estructura  
 aromática, y en las que R1, R2, R3, R4, R5, R6 y R7 pueden ser iguales o diferentes y en las que  $n \geq 1$ .

3. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que la guanidina cíclica  
 comprende la estructura (IV), la estructura (V) o una combinación de las mismas:

25



en las que cada uno de R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 o R9 comprende hidrógeno, (ciclo)alquilo, arilo, aromático, organometálico, una estructura polimérica o juntos pueden formar un cicloalquilo, un arilo o una estructura aromática, y en las que R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8 y R9 pueden ser iguales o diferentes y en las que n y m son ambos  $\geq 1$  y en las que n y m pueden ser iguales o diferentes.

4. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que la guanidina cíclica comprende 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno.

5. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, que comprende además un polímero y un agente de endurecimiento.

6. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que la fuente de fenol sin reaccionar comprende bisfenol A, ácido gálico, ácido tánico, un bisfenol A unido a un epoxi o combinaciones de los mismos.

7. La composición de recubrimiento electrodepositable de la reivindicación 1, en la que la fuente de fenol sin reaccionar está presente en una cantidad de al menos o más de 1 equivalente molar a 1 equivalente molar de la guanidina cíclica.

8. Un sustrato recubierto con la composición de recubrimiento de la reivindicación 1.

9. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el sustrato no está tratado previamente con una solución de pretratamiento de fosfato o de los Grupo IIIB y/o Grupo IVB antes de recubrir el sustrato con la composición de recubrimiento electrodepositable.

10. El sustrato de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el sustrato está tratado previamente con una solución de pretratamiento de fosfato o de los Grupo IIIB y/o Grupo IVB antes de recubrir el sustrato con la composición de recubrimiento electrodepositable.

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

la formación de un producto de reacción que comprende un polímero epoxi funcional y una guanidina cíclica y la adición de una fuente de fenol sin reaccionar al producto de reacción para formar una composición de recubrimiento electrodepositable, en donde la fuente del fenol sin reaccionar está presente en una cantidad de al menos 0,5 equivalentes molares a 1 equivalente molar de la guanidina cíclica.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la composición de recubrimiento electrodepositable se define como en cualquiera de las reivindicaciones 2,3,5-8.

13. El método de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende además la deposición electroforética de la composición de recubrimiento electrodepositable sobre el sustrato metálico.

14. El método de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende además el pretratamiento del sustrato metálico

con una solución de pretratamiento de fosfato o de circonio antes de recubrir el sustrato con la composición de recubrimiento electrodepositable.

