

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 648 062**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44 (2006.01)

C09D 193/04 (2006.01)

C08G 59/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2008 PCT/US2008/067986**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.01.2009 WO09014841**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2008 E 08771793 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.10.2017 EP 2171006**

54 Título: **Recubrimientos electrodepositables catiónicos que comprenden colofinia**

30 Prioridad:

20.07.2007 US 780796

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

28.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FENN, DAVID R. y
MCCOLLUM, GREGORY J.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 648 062 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

Recubrimientos electrodepositables catiónicos que comprenden colofonia

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere, en general, a recubrimientos electrodepositables catiónicos que comprenden colofonia, en los que la colofonia forma parte de la estructura principal de la resina catiónica.

10 Antecedentes de la invención

Los precios de las materias primas usadas en muchos procesos de fabricación continúan aumentando, en particular, aquellas cuyo precio sube o baja con el precio del petróleo. Debido a esto, y debido al agotamiento previsto de las reservas de petróleo, se pueden desear materias primas derivadas de recursos renovables o recursos alternativos. El aumento de la demanda de productos respetuosos con el medio ambiente, junto con la incertidumbre del mercado petroquímico variable y volátil, ha potenciado el desarrollo de materias primas a partir de fuentes renovables y/o de bajo coste.

El documento GB A 2237019 desvela un método de preparación de un aducto de epoxiaminocaucho modificado diluido en agua mediante la reacción de una resina epoxídica con un caucho de butadieno maleinizado que tiene grupos anhídrido abiertos con colofonia y luego con aminas secundarias.

El documento WO 80/01071 se refiere a un componente filmógeno para una composición de recubrimiento electrodepositable que se prepara haciendo reaccionar un polímero que contiene epóxido con una sal de amina terciaria de un ácido carboxílico.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a un recubrimiento electrodepositable catiónico que comprende colofonia, en el que la colofonia forma parte de la estructura principal de la resina catiónica y la colofonia se hace reaccionar con un dienófilo que comprende un grupo carboxílico y se hace reaccionar además con una resina epoxídica o la colofonia se hace reaccionar con una molécula enlazadora y reaccionar además con una resina epoxídica.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige a recubrimientos electrodepositables catiónicos o "electrorrecubrimientos" que comprenden colofonia. La colofonia forma parte de la estructura principal de la resina catiónica.

Se entenderá que, en realidad, la colofonia comprende una mezcla de compuestos, siendo a menudo predominante el ácido abiético (es decir, más ácido abiético que cualquier otro componente). La colofonia se encuentra disponible en el mercado como, por ejemplo, colofonia de goma, colofonia de madera y colofonia de aceite de pino. El ácido abiético puede usarse de acuerdo con la presente invención en su forma natural o puede purificarse usando técnicas conocidas por los expertos en la materia. En su forma natural como colofonia o ácido de colofonia, el ácido abiético puede estar presente con formas isoméricas tales como ácido levoprimárico y ácidos de resina del tipo pimárico. También puede estar presente material de oleoresina, al igual que el ácido dihidroabiético y el ácido deshidroabiético. Dado que la colofonia es una mezcla compleja principalmente de ácidos monocarboxílicos de anillos condensados de veinte átomos de carbono y una pequeña cantidad de componentes no ácidos, donde la molécula de ácido de resina tiene los dobles enlaces y el grupo de ácido carboxílico, puede ser posible usar un derivado que mantenga el grupo de ácido carboxílico. Un ejemplo adecuado de colofonia que se puede usar es SYLVAROS NCY, una resina de aceite de pino disponible en Arizona Chemical, y otra es la colofonia de goma de Brasil de Gehring-Montgomery.

Como se ha indicado anteriormente, la colofonia forma parte de la estructura principal catiónica. Es decir, los componentes o restos de la colofonia se modifican para hacerlos polimerizables con otros componentes del recubrimiento y, por lo tanto, se polimerizan durante la preparación de la resina catiónica. Por lo tanto, la colofonia forma parte de la estructura principal de la resina catiónica. Por lo tanto, la presente invención es distinta de las invenciones en las que se usa colofonia como aditivo; cuando se usa como un aditivo, la colofonia no se modifica y no reacciona en la estructura principal del recubrimiento.

Como se ha indicado anteriormente, la colofonia se modifica o se adapta para que forme parte de la estructura principal catiónica. Estas colofonias adaptadas a veces se denominan en el presente documento aducto de colofonia. La "colofonia", por lo tanto, pretende incluir colofonia o cualquier compuesto que comprenda colofonia o un residuo de colofonia. En ciertas realizaciones, la colofonia se hace reaccionar con un dienófilo que comprende un grupo carboxílico y/o anhídrido, y luego se hace reaccionar con una resina epoxídica. Más concretamente, la colofonia se hace reaccionar con un dienófilo que comprende un grupo carboxílico y/o anhídrido. Los dienófilos particularmente adecuados incluyen ácidos o anhídridos mono- o dicarboxílicos α,β -etilénicamente insaturados tales

como ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido citracónico y anhídrido maleico. También se puede usar cualquier otro dienófilo que comprenda un grupo carboxílico.

5 La colofonia y el dienófilo se pueden hacer reaccionar en una reacción de Diels Alder en condiciones bien conocidas en la técnica, tales como entre el punto de fusión de la colofonia y el punto de ebullición del dienófilo. La reacción se puede llevar a cabo a presión elevada para aumentar el punto de ebullición del dienófilo. La reacción de Diels Alder entre la colofonia y un dienófilo que contiene un grupo o grupos carboxílicos y/o anhídrido se describe, por ejemplo, en "Polymer de Renewable Resources - 13, Polymers from Rosin Acrylic Adid Adduct", Roy, Kundu y Maiti, *Eur. Polym. J.*, 26(4), 471, 1990; y en "Diels-Alder Polymers from Resinic Acids", Mustata y Bicu, *Journal of Polymer Engineering*, 25(3), 217, 2005. Esta reacción producirá el aducto de Diels Alder carboxilado de la colofonia ("aducto de colofonia"). Se apreciará que el aducto de colofonia tendrá, como media, más de una funcionalidad de ácido carboxílico por molécula. En ciertas realizaciones, el aducto de colofonia tiene dos funcionalidades de ácido carboxílico, una de la colofonia y una del dienófilo. El número de grupos de ácido carboxílico por molécula de aducto de colofonia se puede controlar variando el número de grupos de ácido carboxílico por molécula de dienófilo y/o variando la proporción de la colofonia con respecto al dienófilo. El uso de un dienófilo con un grupo de ácido carboxílico por molécula es particularmente adecuado. La proporción molar de grupos de ácido de colofonia con respecto al dienófilo puede ser de 1:0,25 a 1:2, tal como de 1:0,5 a 1:1,1 o 1:0,8 a 1:1. Cuando el aducto de colofonia contiene más de dos funcionalidades de ácido carboxílico y/o anhídrido, algunas de las funcionalidades de ácido carboxílico y/o anhídrido se pueden eliminar mediante la modificación del aducto de colofonia con un compuesto que tiene una funcionalidad reactiva con ácido carboxílico/anhídrido, por ejemplo, un grupo epóxido o un grupo hidroxilo. Los ejemplos de dichos compuestos modificadores incluyen CARDURA E10 (glicidiléster de ácido versático, disponible en Hexion Specialty Chemicals), óxido de propileno u octanol. La colofonia puede comprender del 95 al 40, tal como del 90 al 70 % en peso del peso total de sólidos del aducto de colofonia.

25 La colofonia también puede reaccionar con una molécula enlazadora. Una "molécula enlazadora", como se usa en el presente documento, es cualquier molécula polifuncional (es decir, dos o más grupos funcionales y/o puntos de funcionalidad) que reaccionará con la colofonia de manera que la colofonia permanezca funcionalmente ácida. En ciertas realizaciones, la molécula enlazadora no es un dienófilo, tal como un compuesto que sufriría una reacción de Diels Alder con la colofonia. Debido a que la molécula enlazadora tiene al menos dos grupos funcionales y/o puntos de funcionalidad, puede reaccionar con al menos dos moléculas de colofonia. Esto da como resultado al menos dos moléculas de colofonia que se unen al reaccionar con la molécula enlazadora ("aducto de colofonia").

35 Las moléculas enlazadoras adecuadas incluyen, por ejemplo, formaldehído o glioxal. La reacción entre la colofonia y el dienófilo se puede llevar a cabo en cualquier condición adecuada, por ejemplo, las descritas en "Study of the Condensation Products of Abietic Acid with Formaldehyde" de Bicu y Mustata. *Die Angew. Makromol.*, 213, 169, 1993. El aducto de colofonia contendrá moléculas que tendrán al menos dos funcionalidades de ácido carboxílico, una de cada una de las moléculas de colofonia, unidas a la molécula enlazadora. La colofonia puede comprender del 50 al 99,9, tal como del 80 al 98 % en peso del peso total de sólidos del aducto de colofonia.

40 El aducto de colofonia, tal como el formado mediante la reacción de colofonia con un dienófilo o una molécula enlazadora, se hace reaccionar después con la resina epoxídica. En ciertas realizaciones, la resina epoxídica tiene al menos dos funcionalidades epoxídicas. Una parte de la funcionalidad epoxídica reaccionará con una de las funcionalidades de ácido carboxílico del aducto de colofonia para formar la presente resina epoxídica modificada, y una parte de la funcionalidad epoxídica permanecerá sin reaccionar. El producto de reacción del aducto de colofonia y la resina epoxídica se suele denominar en el presente documento epóxido modificado o una resina epoxídica modificada.

50 Las resinas epoxídicas adecuadas incluyen, pero sin limitación, aquellas que tienen una equivalencia de 1,2-epóxido superior a uno, tal como al menos dos; es decir, poliepóxidos que tienen, como media, dos grupos epóxido por molécula. En general, el peso equivalente de epóxido del poliepóxido puede variar de 100 a 2.000, tal como de 180 a 1.200, o de 180 a 500. La resina epoxídica puede ser saturada o insaturada, cíclica o acíclica, alifática, alicíclica, aromática o heterocíclica. Puede contener sustituyentes tales como grupos halógeno, hidroxilo y/o éter. Los poliepóxidos particularmente adecuados son poliglicidiléteres de alcoholes polihídricos, tales como polioles cíclicos, tales como poliglicidiléteres de fenoles polihídricos tales como bisfenol A. Estos poliepóxidos pueden producirse por eterificación de fenoles polihídricos con una epihalohidrina o dihalohidrina tal como epiclorhidrina o diclorohidrina en presencia de álcali. También se pueden usar otros polioles cíclicos en la preparación de poliglicidiléteres de polioles cíclicos. Los ejemplos de otros polioles cíclicos incluyen polioles alicíclicos, en particular, polioles cicloalifáticos tales como 1,2-ciclohexanodiol y 1,2-bis(hidroximetil)ciclohexano. También se pueden usar polímeros acrílicos que contienen grupos epóxido. Estos polímeros normalmente tienen un peso equivalente de epóxido que varía de aproximadamente 750 a 2.000. Debido a que una parte de la funcionalidad epoxídica permanece sin reaccionar, la resina epoxídica modificada tiene funcionalidad epoxídica. La expresión "funcionalidad epoxídica" y las expresiones similares, como se usan en el presente documento, se refieren a un compuesto o polímero que tiene al menos un grupo epóxido sin reaccionar. Este grupo epóxido puede experimentar la reacción con, por ejemplo, un ácido carboxílico para formar un enlace éster o con una amina primaria para formar una amina secundaria o con una amina secundaria para formar una amina terciaria. De esta manera, la resina epoxídica modificada usada de acuerdo con la presente invención se puede reticular o, de lo contrario, puede formar al menos una parte de un

recubrimiento.

La resina epoxídica modificada se puede preparar mediante cualquier medio conocido en la técnica, tal como los siguientes métodos: la resina epoxídica y la colofonia y/o el aducto de colofonia se hacen reaccionar entre sí puros o en presencia de un disolvente orgánico inerte; se puede usar cualquier disolvente adecuado, tal como una cetona, incluyendo metilisobutilcetona y metilamlicetona; compuestos aromáticos tales como tolueno y/o xileno; y/o glicoléteres tales como dimetiléter de dietilenglicol. La reacción normalmente se realiza a una temperatura de 80 °C a 160 °C durante de 30 a 180 minutos hasta que se obtiene un producto de reacción resinoso que contiene un grupo epóxido. Como alternativa, la reacción se puede llevar a cabo en un reactor continuo y se puede realizar a una temperatura de 140 °C a 280 °C durante 1 a 20 minutos. La proporción equivalente de reactivos, es decir, grupos epóxido:grupos de ácido carboxílico, es normalmente de 1,00:0,20 a 1,00:0,80.

Se apreciará que la reacción entre el aducto de colofonia y la resina epoxídica en realidad puede producir una mezcla de productos de reacción que incluyen moléculas que contienen aducto de colofonia, resina epoxídica y dos grupos epóxido, moléculas que contienen aducto de colofonia, resina epoxídica y un grupo epóxido, resina epoxídica sin reaccionar y/o aducto de colofonia sin reaccionar. El uso de un exceso de resina epoxídica en la reacción minimizará, si no elimina, la presencia de aducto de colofonia sin reaccionar en la mezcla de reacción. Las condiciones se pueden controlar para dar lugar a una mezcla de reacción que es predominantemente moléculas que contienen colofonia y/o aducto de colofonia, resina epoxídica y dos grupos epóxido.

Se apreciará que tras la formación del epóxido modificado, se abrirá el anillo epoxídico y se formará un grupo hidroxilo. Este grupo hidroxilo puede hacerse reaccionar además con un compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo reactivos. Un grupo hidroxilo reactivo es un grupo que reacciona con hidroxilo. Esto aumenta el peso molecular de la resina epoxídica modificada. El aumento del peso molecular puede dar lugar a un mayor rendimiento, tal como a una mayor resistencia a los disolventes, resistencia a la corrosión, dureza y/o estabilidad. El compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo reactivos puede ser un poliisocianato. Los poliisocianatos adecuados incluyen, pero sin limitación, diisocianatos alifáticos tales como hexametilendiisocianato e isoforonadiisocianato, y diisocianatos aromáticos tales como tolueno-diisocianato y 4,4'-difenilmetanodiisocianato. Los ejemplos de otros poliisocianatos adecuados incluyen, pero sin limitación, trimeros de isocianurato, alofanatos y uretdionas de diisocianatos. Los poliisocianatos adecuados son bien conocidos en la técnica y se encuentran ampliamente disponibles en el mercado. Por ejemplo, se describen poliisocianatos adecuados en la patente de EE.UU. n.º 6.316.119, en las columnas 6, líneas 19-36. Los ejemplos de poliisocianatos disponibles en el mercado incluyen LUPRANATE M20S, comercializado por BASF Corporation, DESMODUR N3390, comercializado por Bayer Corporation y TOLONATE HDT90 comercializado por Rhodia Organics. La reacción con un compuesto que tiene uno o más grupos hidroxilo reactivos es particularmente adecuada cuando la colofonia se hace reaccionar directamente con epóxido.

En general, por "recubrimiento" de acuerdo con la presente invención se entenderá una composición que, cuando se cura, puede formar una película esencialmente continua que forma una capa superficial que proporciona una función decorativa y/o protectora, y, en ciertas realizaciones, no es pegajosa ni adhesiva cuando se cura. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, el recubrimiento de acuerdo con la presente invención no incluiría adhesivos. En otras ciertas realizaciones, el recubrimiento de la presente invención no incluiría laminados.

Se apreciará que la colofonia como se describe en el presente documento, como se usa en los presentes recubrimientos, formará parte de la estructura principal catiónica. Es decir, la colofonia y/o un derivado de la misma se incorporarán a la estructura principal de la resina, que luego reacciona con un agente de curado o reticulante para formar el recubrimiento. Los expertos en la materia apreciarán que un recubrimiento curado en el que se usa colofonia como disolvente, agente de transferencia de cadena o agente de pegajosidad u otro aditivo tendría una cantidad relativamente baja de colofonia en el mismo, a diferencia de ciertas realizaciones de la presente invención. Por lo tanto, la colofonia puede comprender del 5 al 75 % en peso, tal como del 20 al 60 % en peso, basado en el peso sólido total del recubrimiento. En algunas realizaciones, el recubrimiento comprende al menos un 20 % en peso, tal como al menos un 30 % en peso de colofonia, con un porcentaje en peso basado en el peso sólido total del recubrimiento.

En ciertas realizaciones, también se usan una o más resinas filmógenas adicionales en el recubrimiento. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento pueden comprender cualquiera de varias composiciones termoplásticas y/o termoendurecibles conocidas en la técnica.

Las composiciones de recubrimiento termoendurecibles o curables normalmente comprenden polímeros filmógenos o resinas que tienen grupos funcionales que son reactivos consigo mismos o con un agente de reticulación. La resina filmógena se puede seleccionar de, por ejemplo, resinas epoxídicas, polímeros acrílicos, polímeros de poliéster, polímeros de poliuretano, polímeros de poliamida, polímeros de poliéter, polímeros epoxídicos a base de bisfenol A, polímeros de polisiloxano, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos. En ciertas realizaciones particularmente adecuadas, la estructura principal de la resina catiónica comprende un epóxido a base de compuestos aromáticos o cíclicos, tal como un epóxido a base de bisfenol A. "Epóxido a base de compuestos aromáticos o cíclicos" significa un compuesto que contiene tanto un resto aromático o cíclico como un resto epoxídico. En general, estos polímeros pueden ser cualquier polímero de estos tipos fabricado mediante cualquier

método conocido por los expertos en la materia. Dichos polímeros pueden ser a base de solventes o dispersables en agua, emulsionables o de hidrosolubilidad limitada. Los grupos funcionales de la resina filmógena se pueden seleccionar de cualquiera de varios grupos funcionales reactivos que incluyen, por ejemplo, grupos de ácido carboxílico, grupos amina, grupos epóxido, grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos carbamato, grupos amida, grupos urea, grupos isocianato (incluyendo grupos isocianato bloqueados y tris-alquilcarbamoiltriadiazina), grupos mercaptano, grupos anhídrido, acrilatos de acetoacetato, uretidiona y combinaciones de los mismos. En ciertas realizaciones, el compuesto acrílico no es la sustancia filmógena primaria; es decir, la resina que forma el componente predominante (es decir, más que cualquier otro) de la resina no es acrílica. Algunas otras realizaciones están esencialmente exentas de compuesto acrílico. "Esencialmente exentas de compuesto acrílico" significa que solo hay cantidades traza, tales como inferiores al 5 % en peso, 2 % en peso o 1 % en peso de compuesto acrílico, si las hubiera.

Las composiciones de recubrimiento termoendurecibles comprenden un agente de reticulación que se puede seleccionar de, por ejemplo, aminoplastos, poliisocianatos incluyendo isocianatos en bloque, poliepóxidos, beta-hidroxiálquilamidas, poliácidos, anhídridos, materiales con funcionalidad de ácido organometálico, poliaminas, poliamidas y mezclas de cualquiera de los anteriores. En ciertas realizaciones, la resina epoxídica modificada puede ser autorreticulante. Autorreticulación significa que el producto de reacción contiene grupos funcionales que son capaces de reaccionar consigo mismos, tales como grupos alcoxisilano, o que el producto de reacción contiene grupos funcionales que reaccionan conjuntamente, por ejemplo, grupos hidroxilo y grupos isocianato en bloque. En ciertas realizaciones, los grupos isocianato en bloque pueden introducirse en la resina epoxídica modificada haciendo reaccionar grupos epóxido residuales con el producto de reacción de una poliamina que contenga grupos amina primaria y secundaria, y un carbonato acíclico como según lo descrito en el documento WO 2006110515.

Como se ha indicado anteriormente, los presentes recubrimientos son electrodepositables y contienen grupos de sales catiónicas. Por consiguiente, la resina epoxídica modificada y cualquier otra resina filmógena deberían poder convertirse en un grupo de sal catiónica o reaccionar de otro modo con otro componente de recubrimiento capaz de convertirse en un grupo de sal catiónica. Por ejemplo, el epóxido modificado puede tener funcionalidad epóxido, que se puede convertir en un grupo de sal catiónica. Los grupos de sal catiónicos se pueden introducir por cualquier medio conocido en la técnica, tal como mediante la reacción de un producto de reacción que contiene grupos epóxido de los tipos descritos anteriormente con compuestos formadores de sales apropiados. Por ejemplo, se pueden introducir grupos de sal de sulfonio haciendo reaccionar un sulfuro en presencia de un ácido, como se describe en las patentes de EE.UU. n.º 3.959.106 y 4.715.898; se pueden obtener grupos de sal de amina de la reacción de un producto de reacción con función epoxídica con un compuesto que contiene un grupo amina primaria o secundaria, tal como metilamina, dietanolamina, amoniaco, diisopropanolamina, *N*-metil-etanolamina, dietilentriamina, dipropilentriamina, bishexametilentiaina, la dicetimina de dietilentriamina, la dicetimina de dipropilentriamina, la dicetimina de bishexametilentiaina y mezclas de los mismos. Los grupos de sal catiónica pueden neutralizarse al menos parcialmente con un ácido. Los ácidos adecuados incluyen ácidos orgánicos e inorgánicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido fosfórico, ácido dimetilolpropiónico y ácido sulfámico. Se pueden usar mezclas de ácidos. La resina puede contener grupos amino primarios, secundarios y/o terciarios.

Se apreciará que al formularse composiciones de recubrimiento electrodepositables de acuerdo con la presente invención, el epóxido modificado, tal como en las formas descritas anteriormente, se puede dispersar en un medio de dispersión. El medio de dispersión puede ser agua. La etapa de dispersión puede realizarse combinando el epóxido modificado neutralizado o parcialmente neutralizado con el medio de dispersión. La neutralización y la dispersión se pueden realizar en una etapa mediante la combinación del epóxido modificado y el medio de dispersión. El producto de reacción descrito anteriormente puede añadirse al medio de dispersión o el medio de dispersión puede añadirse al producto de reacción (o a su sal). En ciertas realizaciones, el pH de la dispersión está dentro del intervalo de 4 a 9. La dispersión puede formarse a un nivel de sólidos adecuado para el recubrimiento final, por ejemplo, del 5 al 15 por ciento en peso, o puede formarse a un nivel superior de sólidos, por ejemplo, del 20 al 45 por ciento en peso, para minimizar el peso y el volumen de material que necesita almacenarse y/o transportarse. Después, se puede ajustar la dispersión hasta un nivel de sólidos adecuado para el recubrimiento antes del uso. Como alternativa, la resina, opcionalmente mezclada con el agente reticulante, puede almacenarse y transportarse como una solución orgánica y dispersarse poco antes de su uso. Las condiciones adecuadas para formar dichas dispersiones estables incluyen las establecidas en los ejemplos.

La resina de sal catiónica que contiene colofonia de acuerdo con la presente invención se puede usar luego en un electrorrecubrimiento como cualquier otra sal catiónica conocida en la técnica. La sal catiónica que contiene colofonia puede comprender del 10 al 90 % en peso, tal como del 10 al 60 % en peso del electrorrecubrimiento. En ciertas realizaciones, el electrorrecubrimiento puede comprender además una o más resinas usadas comúnmente en recubrimientos electrodepositables. Los ejemplos incluyen una resina acrílica catiónica, tal como una derivada de una resina acrílica con funcionalidad epoxídica, o las resinas filmógenas descritas anteriormente. En ciertas realizaciones de la presente invención, los recubrimientos excluyen específicamente el caucho, tal como alqueno o los cauchos de alqueno modificados.

Las composiciones de recubrimiento también pueden incluir un disolvente. Los disolventes adecuados incluyen agua, disolvente/s orgánico/s y/o mezclas de los mismos. Los disolventes adecuados incluyen glicoles, alcoholes de

glicoléter, alcoholes, cetonas, aromáticos tales como xileno y tolueno, acetatos, alcoholes minerales, naftas y/o mezclas de los mismos. Los "acetatos" incluyen los acetatos de glicoléter.

Si se desea, las composiciones de recubrimiento pueden comprender otros materiales opcionales bien conocidos en la técnica de la formulación de recubrimientos, tales como plastificantes, antioxidantes, fotoestabilizantes de amina impedida, absorbentes de luz UV y estabilizantes, tensioactivos, agentes de control de flujo, agentes tixotrópicos, colorantes, cargas, codisolventes orgánicos, diluyentes reactivos, catalizadores y otros adyuvantes habituales.

Como se usa en el presente documento, "colorante" y términos similares significan cualquier sustancia que confiera color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante se puede añadir al recubrimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas diferenciadas, dispersiones, soluciones y/o escamas. En los recubrimientos de la presente invención, se puede usar un solo colorante, o una mezcla de dos o más colorantes.

Los ejemplos de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes tales como los usados en la industria de la pintura y/o los enumerados en la Asociación de Fabricantes de Colores Secos (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que sea insoluble, pero humectable en las condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede estar aglomerado o no aglomerado. Los colorantes se pueden incorporar a los recubrimientos mediante el uso de un vehículo de molienda, tal como un vehículo de molienda acrílico, cuyo uso sea familiar para un experto en la materia.

Los pigmentos de ejemplo y/o las composiciones de pigmentos incluyen, pero sin limitación, pigmento en bruto de dioxazina de carbazol, azo, monoazo, disazo, naftol AS, tipo de sal (escamas), bencimidazolona, complejo metálico, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrol pirrol, tioíndigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinofalona, rojo diceto-pirrol-pirrol ("rojo DPPBO"), dióxido de titanio, negro de humo, fibra de carbono, grafito, otros pigmentos conductores, y/o cargas y mezclas de los mismos. Los términos "pigmento" y "carga de color" se pueden usar indistintamente.

Los colorantes de ejemplo incluyen, pero sin limitación, aquellos que son disolventes y/o acuosos tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Los tintes de ejemplo incluyen, pero sin limitación, pigmentos dispersos en vehículos a base de agua 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 Accurate Dispersions de Eastman Chemical, Inc.

Como se ha indicado anteriormente, el colorante puede estar en forma de una dispersión que incluye, pero sin limitación, una dispersión de nanopartículas. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir uno o más colorantes de nanopartículas altamente dispersas y/o partículas de colorante que producen un color visible deseado y/u opacidad y/o efecto visual. Las dispersiones de nanopartículas pueden incluir colorantes tales como pigmentos o colorantes que tienen un tamaño de partícula inferior a 150 nm, tal como inferior a 70 nm o inferior a 30 nm. Se pueden producir nanopartículas moliendo las materias primas de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula inferior a 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. También se pueden producir dispersiones de nanopartículas mediante cristalización, precipitación, condensación en fase gaseosa y desgaste químico (es decir, disolución parcial). Para reducir al mínimo la reaglomeración de nanopartículas dentro del recubrimiento, se puede usar una dispersión de nanopartículas recubiertas de resina. 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 de material compuesto" diferenciadas que comprenden una nanopartícula y un recubrimiento de resina en la nanopartícula. Se pueden producir nanopartículas moliendo las materias primas de pigmentos orgánicos o inorgánicos con medios de trituración que tienen un tamaño de partícula inferior a 0,5 mm. Las dispersiones de nanopartículas de ejemplo y los métodos de preparación de las mismas se identifican en la solicitud de EE.UU. n.º 10/876.031, presentada el 24 de junio de 2004 y la solicitud provisional de EE.UU. N.º 60/482.167 presentada el 24 de 2003.

Los ejemplos de composiciones de efectos especiales que se pueden usar en el recubrimiento de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de aspecto tales como reflectancia, perlescencia, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Otras composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como la opacidad o la textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de modo que el color del recubrimiento cambia cuando se mira el recubrimiento en diferentes ángulos. Las composiciones de efecto de color ilustrativas se identifican en la patente de EE.UU. n.º 6.894.086. Las composiciones de efectos de color adicionales pueden incluir mica recubierta y/o mica sintética transparente, sílice recubierta, alúmina recubierta, un pigmento de cristal líquido transparente, un recubrimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia se debe a un índice de refracción diferencial dentro del material y no debido al diferencial del índice de refracción entre la

superficie del material y el aire.

Los recubrimientos de la presente invención pueden ser esencialmente transparentes. Por "esencialmente transparente", como se usa en el presente documento, se entiende que es posible ver a través del recubrimiento y que los objetos vistos a través del recubrimiento serán visibles sin una distorsión significativa. Se apreciará que el uso de ciertos colorantes dará lugar a un recubrimiento que será esencialmente transparente.

En ciertas realizaciones no limitantes, en el recubrimiento de la presente invención, se puede usar una composición fotosensible y/o composición fotocromática que altera de forma reversible su color cuando se expone a una o más fuentes de luz. Las composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles pueden activarse mediante la exposición a radiación de una longitud de onda especificada. Cuando la composición se excita, la estructura molecular cambia, y la estructura alterada presenta un nuevo color que es diferente del color original de la composición. Cuando se elimina la exposición a la radiación, la composición fotocromática y/o fotosensible puede volver a un estado de reposo, en el que vuelva 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 presentar un color en un estado excitado. El cambio de color completo puede aparecer en cuestión de milisegundos a varios minutos, tal como de 20 segundos a 60 segundos. Los ejemplos de composiciones fotocromáticas y/o fotosensibles incluyen colorantes fotocromáticos.

En una realización no limitante, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática se puede asociar y/o al menos unir parcialmente a, tal como mediante enlace covalente, un polímero y/o materiales poliméricos de un componente polimerizable. En contraste con algunos recubrimientos en los que la composición fotosensible puede migrar fuera del recubrimiento y cristalizarse en el sustrato, la composición fotosensible y/o la composición fotocromática asociada con y/o unida al menos parcialmente a un polímero y/o componente polimerizable de acuerdo con una realización no limitante de la presente invención tiene una migración mínima fuera del recubrimiento. En la solicitud de EE.UU. número de serie 10/892.919, presentada el 16 de julio de 2004, se identifican ejemplos de composiciones fotosensibles y/o composiciones fotocromáticas, y métodos de fabricación de las mismas.

En general, el colorante puede estar presente en la composición de recubrimiento en cualquier cantidad suficiente para conferir el efecto visual y/o de color deseado. El colorante puede comprender del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tal como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, estando el porcentaje en peso basado en el peso total de la composición.

Los presentes recubrimientos se pueden aplicar a cualquier sustrato conocido en la técnica, por ejemplo, sustratos de automóviles y sustratos industriales. Estos sustratos son conductores de la electricidad, tales como el metal, o se tratan para que sean conductores de la electricidad, tal como mediante la aplicación de una pintura conductora de la electricidad.

Los recubrimientos se pueden aplicar a un espesor de película seca de 2,54 μm a 127 μm (de 0,1 a 5 milésimas de pulgada), tal como de 12,7 μm a 76,2 μm (de 0,5 a 3,0) o de 22,9 μm a 50,8 μm (de 0,9 a 2,0 milésimas de pulgada). En ciertas realizaciones de la presente invención, se contemplan capas incluso más gruesas, tales como de 508 a 2.540 μm (de 20 a 100 milésimas de pulgada) o de hasta 3.810 μm (150 milésimas de pulgada). Los recubrimientos de la presente invención se pueden usar solos, o en combinación con otros recubrimientos. Por ejemplo, los recubrimientos pueden estar pigmentados o no pigmentados, y pueden usarse con una imprimación, una capa base y/o una capa superior.

Además, cualquier intervalo numérico indicado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subsumidos en el mismo. Singular abarca plural y viceversa. Por ejemplo, aunque se hace referencia en el presente documento, incluyendo las reivindicaciones, a "una" colofonia, "un" dienófilo, "una" molécula enlazadora, "una" resina epoxídica, "un" compuesto que contiene colofonia, "un" epóxido modificado, "una" resina epoxídica, "un" compuesto que tiene uno o más grupos hidroxil reactivos y similares, se pueden usar uno o más de cada uno de estos y otros componentes. Como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere a oligómeros y tanto a homopolímeros como a copolímeros, y el prefijo "poli" se refiere a dos o más.

55 Ejemplos

Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la invención, y no deben interpretarse como limitantes de la invención de ninguna manera.

Ejemplo 1

		Masa (/g)
A	colofonia de goma ¹	496,25
B	ácido acrílico	102,72
C	4-metoxifenol	1,03
¹ Colofonia de goma de Brasil, disponible en Gehring-Montgomery.		

Se cargaron los componentes A, B y C en un matraz dotado de una entrada de aire, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante una hora. A continuación, se aumentó la temperatura hasta 170 °C y luego se mantuvo durante tres horas. Después, se vertió la mezcla de reacción en una bandeja revestida de papel de aluminio y se dejó enfriar antes de romperse en pequeños fragmentos. El producto resultó tener un índice de acidez de 222,5 mg de KOH/g.

Ejemplo 2

		Masa (/g)
A	SYLVAROS NCY ²	165,1
B	ácido acrílico	34,55
C	hidroquinona	0,55
² Colofonia de aceite de pino, disponible en Arizona Chemical.		

Se cargaron los componentes A, B y C en un matraz dotado de una entrada de aire, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante una hora. A continuación, se aumentó la temperatura hasta 170 °C y luego se mantuvo durante tres horas. Después, se vertió la mezcla de reacción en una bandeja revestida de papel de aluminio y se dejó enfriar antes de romperse en pequeños fragmentos. El producto resultó tener un índice de acidez de 225,1 mg de KOH/g.

Ejemplo 3

		Masa (/g)
A	colofonia de goma	518,67
B	ácido acrílico	80,52
C	4-metoxifenol	0,80

Se cargaron los componentes A, B y C en un matraz dotado de una entrada de aire, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante una hora. A continuación, se aumentó la temperatura hasta 170 °C y luego se mantuvo durante tres horas. Después, se vertió la mezcla de reacción en una bandeja revestida de papel de aluminio y se dejó enfriar antes de romperse en pequeños fragmentos. El producto resultó tener un índice de acidez de 213,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 4

		Masa (/g)
A	colofonia de goma	496,25
B	ácido acrílico	102,72
C	4-metoxifenol	1,03

Se cargaron los componentes A, B y C en un reactor a presión de acero inoxidable agitado de 1 litro. Se ajustó la

agitación en el reactor a 500 rpm y se ajustó la temperatura del reactor a 140 °C. A continuación, se aumentó la temperatura hasta 200 °C y se ajustó la presión a 6,9 MPa (1.000 psi) con nitrógeno. Estas condiciones se mantuvieron durante una hora. Después, se enfrió el reactor hasta 120 °C y se ventiló, y se vertió la mezcla de reacción en una bandeja revestida de papel de aluminio y se dejó enfriar antes de romperse en pequeños fragmentos. El producto resultó tener un índice de acidez de 231,7 mg de KOH/g.

Ejemplo 5

		Masa (/g)
1	EPON 828 ³	244,21
2	aducto de colofonia del Ejemplo 1	202,38
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,30
4	metilisobutilcetona	26,01
5	metilisobutilcetona	0,73
6	agente reticulante, preparado como se describe más adelante	194,84
7	dicetimina de DETA ⁴	15,22
8	N-metil-etanolamina	3,05
³ Glicidiléter of Bisfenol A, disponible en Resolution.		
⁴ Dicetimina formada a partir de dietilentriamina y metilisobutilcetona (72,69 % de sólidos en la metilisobutilcetona),		

10 Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante una hora. Se añadió 5 y se ajustó la temperatura a 127 °C. Se añadieron 6 y 7, seguidos un minuto después de 8. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura a 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina epoxídica modificada (618,1 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 25,54 g de ácido sulfámico y 337,74 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 5,32 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 493,33 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 27,8 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 156.783 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

Ejemplo 6

		Masa (/g)
1	EPON 828	219,81
2	aducto de colofonia del Ejemplo 2	183,80
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,28
4	metilisobutilcetona	23,51
5	metilisobutilcetona	0,66
6	agente reticulante	176,08
7	dicetimina de DETA	13,76
8	N-metil-etanolamina	2,76

25 Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante una hora. Se añadió 5 y se ajustó la temperatura a 127 °C. Se añadieron 6 y 7, seguidos un minuto después de 8. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura a 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina epoxídica modificada (558,6 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 23,08 g de ácido sulfámico y 305,23 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 4,80 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 445,85 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua

desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 31,0 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 48.876 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

5 Ejemplo 7

		Masa (/g)
1	EPON 828	238,50
2	aducto de colofonia del Ejemplo 3	208,10
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,30
4	metilisobutilcetona	26,01
5	metilisobutilcetona	0,73
6	agente reticulante	194,84
7	dicetimina de DETA	15,22
8	N-metil-etanolamina	3,05

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante una hora. Se añadió 5 y se ajustó la temperatura a 127 °C. Se añadieron 6 y 7, seguidos un minuto después de 8. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura a 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina epoxídica modificada (618,07 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 25,54 g de ácido sulfámico y 337,74 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 5,32 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 493,33 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 35,5 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 33.896 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

20 Ejemplo 8

		Masa (/g)
1	EPON 828	245,76
2	aducto de colofonia del Ejemplo 4	200,84
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,30
4	metilisobutilcetona	26,01
5	metilisobutilcetona	0,73
6	agente reticulante	194,84
7	dicetimina de DETA	15,22
8	N-metil-etanolamina	3,05

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante una hora. Se añadió 5 y se ajustó la temperatura a 127 °C. Se añadieron 6 y 7, seguidos un minuto después de 8. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura a 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina epoxídica modificada (618,07 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 25,54 g de ácido sulfámico y 337,74 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 5,32 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 493,33 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 32,0 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 47.612 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

ES 2 648 062 T3

El agente reticulante se preparó a partir de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	PARTES EN PESO
Bis(hexametilen)triamina ⁵	1938,51
Carbonato de propileno	1840,68
Metilisobutilcetona	1619,65
⁵ DYTEK BHMT-HP disponible en Invista.	

5 Se cargó la bis(hexametilen)triamina en un recipiente de reacción y se calentó bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió el carbonato de propileno durante 3 horas. La mezcla de reacción fue exotérmica hasta 68 °C, y luego se enfrió y se mantuvo a 60 °C. Se mantuvo la mezcla a 60 °C durante otras 2 horas más y luego se añadió metilisobutilcetona.

Ejemplo 9

10 El presente ejemplo describe la preparación de una composición de baño de electrodeposición. El baño de electrodeposición se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

INGREDIENTES	PARTES EN PESO
Resina y agua desionizada	Véase la siguiente tabla
Plastificante ⁶	7,3
Flexibilizante ⁷	96,7
Aditivo de flujo ⁸	74,8
monohexiléter de etilenglicol	12,0
monometiléter de propilenglicol	5,7
pasta de pigmento preparada como se describe más adelante	140,8
⁶ MAZON-1651, un plastificante a base de butilcarbital y formaldehído, disponible en BASF. ⁷ Una dispersión acuosa de un flexibilizante/agente de control del flujo, en general, de acuerdo con la patente de EE.UU. n.º 4.423.166. El flexibilizante/agente de control de flujo se preparó a partir de un poliepóxido (EPON 828) y una polioxialquilenpoliamina (JEF-FAMINE D2000 de Texaco Chemical Co). Se dispersó el flexibilizante/agente de control de flujo en medio acuoso con ayuda de ácido láctico, y la dispersión resultó tener un contenido de sólidos en la resina del 46,2 por ciento en peso. ⁸ Un microgel catiónico preparado como se describe en general en los Ejemplos A y B de la patente de EE.UU. n.º 5.096.556, a excepción de que se usó ácido acético en lugar de ácido láctico para dispersar el jabón del Ejemplo A, y se añadió solución de EPON 828 tras la separación, en lugar de antes en el Ejemplo B. La resina resultó tener un contenido de sólidos final del 17,9 %.	

Dispersión catiónica	Partes en peso de la dispersión	Partes en peso del agua desionizada
Ejemplo 7	987,5	1087,1
Ejemplo 8	1094,6	968,0

15 La pintura se preparó añadiendo el plastificante, el flexibilizante, el aditivo de flujo y disolventes a la dispersión catiónica. A continuación, se redujo la mezcla con 500 partes de agua desionizada. Se redujo la pasta de pigmento con 300 partes de agua desionizada, y luego se combinó en la mezcla de resina reducida bajo agitación. A continuación, se añadió el resto del agua desionizada bajo agitación. Los sólidos finales del baño fueron del
 20 aproximadamente 20 %, con una proporción de pigmento con respecto a resina de 0,12:1,0. Se dejó agitando la pintura durante al menos dos horas. Se retiró el treinta por ciento del peso total de la pintura por ultrafiltración y se reemplazó por agua desionizada.

25 La pasta de pigmento usada anteriormente se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

<u>INGREDIENTES</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
Resina catiónica molida ⁹	525,3
SURFYNOL GA ¹⁰	1,4
Pasta de catalizador, preparada como se describe más adelante	175,3
ASP-200 ¹¹	316,6
CSX-333 ¹²	4,3
TRONOX CR800E ¹³	40,3
Agua desionizada	50,3
⁹ Según lo descrito en el Ejemplo 2 del documento US 4.715.898. ¹⁰ Tensioactivo no iónico, disponible en Air Products and Chemicals, Inc. ¹¹ Silicato de aluminio, disponible en Engelhard Corporation. ¹² Perlas de negro de humo, disponibles en Cabot Corp. ¹³ Pigmento de dióxido de titanio, disponible en Tronox Inc.	

Se añadieron los ingredientes anteriores por orden bajo agitación de alta cizalla. Una vez que los ingredientes se hubieron mezclado bien, se transfirió la pasta de pigmento a un molino de arena vertical y se trituro hasta un valor de Hegman de aproximadamente 7,25. A continuación, se recogió la pasta de pigmento. Los sólidos medidos fueron del 55 % tras 1 h a 110 °C.

La pasta del catalizador se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

<u>INGREDIENTES</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
Resina catiónica molida ¹⁴	527,7
n-Butoxipropanol	6,9
FASCAT 4201 ¹⁵	312,0
Agua desionizada	59,8
¹⁴ Como se describe en el Ejemplo 2 del documento US 4.715.898, más el 2 % en peso en sólidos de ICOMEEN T-2, disponible en BASF. ¹⁵ Disponible en Arkema, Inc.	

10 La pasta de catalizador se preparó añadiendo los ingredientes anteriores por orden bajo agitación de alta cizalla. Una vez que los ingredientes se hubieran mezclado bien, se transfirió la pasta de pigmento a un molino de arena vertical y se trituro hasta un valor de Hegman de aproximadamente 7,25. A continuación, se recogió la pasta de catalizador. Los sólidos medidos fueron del 51 % tras 1 h a 110 °C.

15 PROCEDIMIENTO DE ELECTORRECUBRIMIENTO

Las composiciones de baño preparadas como se ha descrito anteriormente se electrodepositaron sobre paneles de acero laminado en frío fosfatado, disponibles en el mercado en ACT Laboratories. El fosfato, que se encuentra disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., es CHEMFOS 700 con un enjuague con agua desionizada. Las condiciones para la electrodeposición catiónica fueron de 2 minutos a 33 °C (92 °F), las tensiones se enumeran en la siguiente tabla, específicas para cada resina para producir un espesor de película seca curada de aproximadamente 20,3 mm (0,80 milésimas de pulgada). Los sustratos electrorrecubiertos se curaron en un horno eléctrico durante 25 minutos a 177 °C (350 °F). Los paneles electrorrecubiertos se ensayaron frente a un producto de electrorrecubrimiento convencional, y los resultados se registran en la Tabla 1. El producto de control es el electrorrecubrimiento ED-6280 disponible en PPG Industries, Inc.

Tabla 1

	Pintura de ensayo basada en la dispersión del Ejemplo 7	Pintura de ensayo basada en la dispersión del Ejemplo 8	Pintura de control ED6280
Tensión aplicada	150	200	175
Deformación plástica de la marca - 20 ciclos Ensayo de corrosión ¹⁶	4,0 mm	3,5 mm	3,25 mm

Resistencia a disolventes ¹⁷	Desgaste usual muy leve	Desgaste usual muy leve	Ningún efecto
Adhesión con humedad en QCT ¹⁸	10	10	10

¹⁶Se marcó cada panel, cortando a través del recubrimiento hasta el sustrato metálico con un diseño en X. A continuación, se sometieron los paneles de ensayo al ensayo de corrosión cíclica rotando los paneles de ensayo a través de una solución salina, sequedad a temperatura ambiente, y humedad y baja temperatura de acuerdo con el método de ensayo de General Motors, GM TM 54-26. La deformación plástica de la marca se presenta como la anchura máxima (en milímetros) de corrosión a través de la marca.

¹⁷Se frotó un trapo empapado en acetona de un lado a otro del panel durante un período de 100 pasadas dobles. A continuación, se valoró la cantidad de daño superficial producido.

¹⁸Adhesión cuadrangular realizada antes y después de la exposición a humedad de condensación durante 16 horas a 60 °C (140 °F) en un dispositivo de ensayo de condensación QCT (Q-Panel Company, Cleveland, OH). Una puntuación de 10 indica ninguna pérdida de adhesión.

Ejemplo 10

		Masa (/g)
1	colofonia de goma	807,19
2	tolueno	200,48
3	<i>p</i> -formaldehído	83,36
4	ácido <i>p</i> -toluenosulfónico	8,97

- 5 Se cargaron los componentes 1-3 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 95 °C y se mantuvo esta temperatura durante 90 minutos. A continuación, se dotó el matraz de un separador de Dean y Stark relleno de tolueno y se aumentó la temperatura hasta que comenzó el reflujo. Sesenta minutos más tarde, se drenó el tolueno del Dean y Stark hasta que la temperatura de reflujo aumentó hasta 150 °C. Se continuó el reflujo durante tres horas,
- 10 drenando el agua de reacción y el tolueno según fue necesario para mantener los 150 °C. Después, se vertió la mezcla de reacción en una bandeja revestida de papel de aluminio y se dejó enfriar antes de romperse en pequeños fragmentos. El producto resultó tener un índice de acidez de 124,6 mg de KOH/g.

Ejemplo 11

15

		Masa (/g)
1	colofonia de goma	204,64
2	tolueno	50,82
3	<i>p</i> -formaldehído	42,26
4	ácido <i>p</i> -toluenosulfónico	2,27

- 20 Se cargaron los componentes 1-3 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 95 °C y se mantuvo esta temperatura durante 90 minutos. A continuación, se dotó el matraz de un separador Dean y Stark relleno de tolueno y se aumentó la temperatura hasta que comenzó el reflujo. Sesenta minutos más tarde, se drenó el tolueno del Dean y Stark hasta que la temperatura de reflujo aumentó hasta 150 °C. Se continuó el reflujo durante tres horas,
- 25 drenando el agua de reacción y el tolueno según fue necesario para mantener los 150 °C. Después, se vertió la mezcla de reacción en una bandeja revestida de papel de aluminio y se dejó enfriar antes de romperse en pequeños fragmentos. El producto resultó tener un índice de acidez de 122,2 mg de KOH/g.

Ejemplo 12

		Masa (/g)
1	colofonia de goma	382,34
2	tolueno	94,96
3	<i>p</i> -formaldehído	118,45
4	ácido <i>p</i> -toluenosulfónico	4,25

- 5 Se cargaron los componentes 1-3 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 95 °C y se mantuvo esta temperatura durante 90 minutos. A continuación, se dotó el matraz de un separador Dean y Stark relleno de tolueno y se aumentó la temperatura hasta que comenzó el reflujo. Sesenta minutos más tarde, se drenó el tolueno del Dean y Stark hasta que la temperatura de reflujo aumentó hasta 150 °C. Se continuó el reflujo durante tres horas, drenando el agua de reacción y el tolueno según fue necesario para mantener los 150 °C. Después, se vertió la mezcla de reacción en una bandeja revestida de papel de aluminio y se dejó enfriar antes de romperse en pequeños fragmentos. El producto resultó tener un índice de acidez de 111,5 mg de KOH/g.

Ejemplo 13

		Masa (/g)
1	aducto de colofonia del Ejemplo 10	248,82
2	EPON 828	197,78
3	yoduro de etiltripenilfosfonio	0,30
4	metilisobutilcetona	20,30
5	metilisobutilcetona	6,44
6	agente reticulante preparado como se describe más adelante	194,84
7	dicitimina de DETA	15,22
8	<i>N</i> -metil-etanolamina	3,05

- 15 Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 135 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se añadió 5 y se ajustó la temperatura a 127 °C. Se añadieron 6 y 7, seguidos un minuto después de 8. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura a 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (618,1 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 25,54 g de ácido sulfámico y 337,74 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 5,32 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 493,33 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 30,4 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 9.852. (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

Ejemplo 14

30

		Masa (/g)
1	aducto de colofonia del Ejemplo 10	269,43
2	EPON 828 ³	196,57
3	yoduro de etiltripenilfosfonio	0,32
4	metilisobutilcetona	21,18
5	metilisobutilcetona	13,92
6	agente reticulante	172,81

		Masa (/g)
7	dicetimina de DETA	13,50
8	N-metil-etanolamina	2,70

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 135 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se añadió 5 y se ajustó la temperatura a 127 °C. Se añadieron 6 y 7, seguidos un minuto después de 8. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura a 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (621,4 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 22,66 g de ácido sulfámico y 337,27 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 5,34 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 493,33 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 32,0 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 11.238 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

Ejemplo 15

		Masa (/g)
1	aducto de colofonia del Ejemplo 11	113,0
2	EPON 828	86,27
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,14
4	metilisobutilcetona	9,06
5	metilisobutilcetona	2,87
6	agente reticulante	86,94
7	dicetimina de DETA	6,79
8	N-metil-etanolamina	1,36

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 135 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se añadió 5 y se ajustó la temperatura a 127 °C. Se añadieron 6 y 7, seguidos un minuto después de 8. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura a 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (275,8 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 11,4 g de ácido sulfámico y 150,7 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 2,37 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 220,12 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 23,0 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 12.204 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

Ejemplo 16

		Masa (/g)
1	aducto de colofonia del Ejemplo 12	258,8
2	EPON 828	187,79
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,30
4	metilisobutilcetona	20,30
5	metilisobutilcetona	6,44
6	agente reticulante	194,84
7	dicetimina de DETA	15,22
8	N-metil-etanolamina	3,05

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 135 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se añadió 5 y se ajustó la temperatura a 127 °C. Se añadieron 6 y 7, seguidos un minuto después de 8. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura a 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (618,07 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 25,54 g de ácido sulfámico y 831,07 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 5,32 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 33,0 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 10.474 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

El agente reticulante se preparó como se ha descrito en el Ejemplo 8 anterior.

Ejemplo 17

El presente ejemplo describe la preparación de una composición de baño de electrodeposición de la presente invención. El baño de electrodeposición se preparó a partir de una mezcla de los siguientes ingredientes:

<u>INGREDIENTES</u>	<u>PARTES EN PESO</u>
Dispersión catiónica y agua desionizada	Véase la siguiente tabla
Plastificante	8,3
Flexibilizante	121,9
Aditivo de flujo	80,6
monohexiléter de etilenglicol	12,4
monometilo de propilenglicol	6,2
pasta de pigmento preparada según lo descrito anteriormente en el Ejemplo 9.	140,8

Dispersión catiónica	Partes en peso de dispersión	Partes en peso de agua desionizada
Ejemplo 13	1090,9	938,8

La pintura se preparó añadiendo el plastificante, el flexibilizante, el aditivo de flujo y disolventes a la dispersión catiónica. A continuación, se redujo la mezcla con 500 partes de agua desionizada. Se redujo la pasta de pigmento con 300 partes de agua desionizada, y luego se combinó en la mezcla de resina reducida bajo agitación. A continuación, se añadió el resto de agua desionizada bajo agitación. Los sólidos finales del baño fueron del aproximadamente 20 %, con una proporción de pigmento con respecto a resina de 0,12:1,0. Se dejó agitando la pintura durante al menos dos horas. Se retiró el treinta por ciento del peso total de la pintura por ultrafiltración y se reemplazó por agua desionizada.

La pasta de pigmento y la pasta de catalizador se prepararon como se ha descrito en el Ejemplo 9 anterior.

PROCEDIMIENTO DE ELECTORRECUBRIMIENTO

Las composiciones de baño preparadas como se ha descrito anteriormente se electrodepositaron sobre paneles de acero laminado en frío fosfatado, disponibles en el mercado en ACT Laboratories. El fosfato, que se encuentra disponible en el mercado en PPG Industries, Inc., es Chemfos 700 con un enjuague con agua desionizada. Las condiciones para la electrodeposición catiónica fueron de 2 minutos a 33 °C (92 °F), las tensiones se enumeran en la siguiente tabla, específicas para cada resina para producir un espesor de película seca curada de aproximadamente 20,3 mm (0,80 milésimas de pulgada). El sustrato electrorrecubierto se curó en un horno eléctrico durante 25 minutos a 163 °C (325 °F). Los paneles electrorrecubiertos se ensayaron frente a un producto de electrorrecubrimiento convencional, y los resultados se registran en la siguiente tabla. El producto de control es ED-6280 disponible en PPG Industries, Inc.

	Pintura de ensayo a base del electrorrecubrimiento del Ejemplo 17	Pintura de control ED6280
Tensión aplicada	210	175
Deformación plástica de la marca - 30 ciclos Ensayo de corrosión	5,5 mm	5,5 mm

Resistencia a disolventes	Desgaste usual muy leve	Ningún efecto
Adhesión con humedad en QCT	10	10

Los resultados anteriores demuestran que las composiciones de la invención derivadas, en parte, de un recurso renovable de bajo coste tienen propiedades similares a un electrorrecubrimiento aceptable en el mercado convencional.

5

Ejemplo 18

		Masa (/g)
1	EPON 828	483,61
2	colofonia de goma	528,92
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,69
4	metilisobutilcetona	58,97
5	MDI ¹⁹	52,03
6	metilisobutilcetona	63,03
7	agente reticulante preparado como se describe más adelante	389,77
8	dicetimina de DETA	30,46
9	N-metil-etanolamina	6,10
10	metilisobutilcetona	2,30
¹⁹ LUPRANATE M20S, disponible en BASF Corp.		

10 Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante 45 minutos. Se ajustó la temperatura a 132 °C, y luego se añadieron 5 y 6. La temperatura cayó hasta 127 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron 7 y 8, seguidos un minuto después de 9 y 10. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura hasta 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas.

15 Se dispersó la mezcla de resina (727,1 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 21,29 g de ácido sulfámico y 361,45 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 6,09 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 557,99 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 45,7 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 28.358 (determinado por cromatografía de permeación en gel

20 en DMF usando poliestireno como patrón).

Ejemplo 19

		Masa (/g)
1	EPON 828	479,14
2	colofonia de goma	524,02
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,68
4	metilisobutilcetona	58,42
5	MDI	64,43
6	metilisobutilcetona	77,34
7	agente reticulante	386,16
8	dicetimina de DETA	30,18
9	N-metil-etanolamina	6,04
10	metilisobutilcetona	2,28

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante 45 minutos. Se ajustó la temperatura a 132 °C, y luego se añadieron 5 y 6. La temperatura cayó hasta 127 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron 7 y 8, seguidos un minuto después de 9 y 10. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura hasta 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (732,9 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 21,09 g de ácido sulfámico y 355,82 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 6,09 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 557,96 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 42,7 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 43.489 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

Ejemplo 20

		Masa (/g)
1	EPON 828	473,88
2	colofonia de goma	518,28
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,68
4	metilisobutilcetona	57,78
5	MDI	76,61
6	metilisobutilcetona	91,77
7	agente reticulante	381,93
8	dicetimina de DETA	29,84
9	N-metil-etanolamina	8,36
10	metilisobutilcetona	2,25

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante 45 minutos. Se ajustó la temperatura a 132 °C, y luego se añadieron 5 y 6. La temperatura cayó hasta 127 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron 7 y 8, seguidos un minuto después de 9 y 10. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura hasta 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (738,6 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 20,86 g de ácido sulfámico y 350,28 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 6,09 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 557,93 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 40,2 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 72.971 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

Ejemplo 21

		Masa (/g)
1	EPON 828	470,62
2	colofonia de goma	557,14
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,70
4	metilisobutilcetona	59,86
5	MDI	76,72
6	metilisobutilcetona	96,79
7	agente reticulante	336,28
8	dicetimina de DETA	39,42
9	N-metil-etanolamina	3,68

10	metilisobutilcetona	2,34
----	---------------------	------

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante 45 minutos. Se ajustó la temperatura a 132 °C, y luego se añadieron 5 y 6. La temperatura cayó hasta 127 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron 7 y 8, seguidos un minuto después de 9 y 10. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura hasta 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (739,6 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 16,72 g de ácido sulfámico y 347,59 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 6,10 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 555,00 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 44,0 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 55.815 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

15 Ejemplo 22

		Masa (/g)
1	EPON 828	313,18
2	Colofonia S ²⁰	342,52
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,45
4	metilisobutilcetona	38,19
5	MDI	42,75
6	metilisobutilcetona	47,84
7	agente reticulante	270,49
8	dicetimina de DETA	19,72
9	N-metil-etanolamina	3,95
10	metilisobutilcetona	1,49
²⁰ Colofonia de aceite de pino, disponible en MeadWestvaco.		

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante 45 minutos. Se ajustó la temperatura a 132 °C, y luego se añadieron 5 y 6. La temperatura cayó hasta 127 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron 7 y 8, seguidos un minuto después de 9 y 10. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura hasta 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (972,51 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 27,58 g de ácido sulfámico y 471,83 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 8,08 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 740,00 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 38,1 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 11.710 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

30 Ejemplo 23

		Masa (/g)
1	EPON 828	316,89
2	SYLVAROS NCY	338,80
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,45
4	metilisobutilcetona	38,19
5	MDI	42,75
6	metilisobutilcetona	47,84

7	agente reticulante	270,49
8	dicetimina de DETA	19,72
9	N-metil-etanolamina	3,95
10	metilisobutilcetona	1,49

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante 45 minutos. Se ajustó la temperatura a 132 °C, y luego se añadieron 5 y 6. La temperatura cayó hasta 127 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron 7 y 8, seguidos un minuto después de 9 y 10. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura hasta 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (972,51 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 27,58 g de ácido sulfámico y 471,83 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 8,08 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 740,00 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 41,3 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 16.728 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

15 Ejemplo 24

		Masa (/g)
1	EPON 828	310,56
2	colofonia de goma	339,65
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,44
4	metilisobutilcetona	38,30
5	Trimetilol-propano	7,39
6	MDI	42,76
7	metilisobutilcetona	48,59
8	agente reticulante	268,23
9	dicetimina de DETA	19,56
10	N-metil-etanolamina	3,92
11	metilisobutilcetona	1,48

Se cargaron los componentes 1-5 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante 45 minutos. Se ajustó la temperatura a 132 °C, y luego se añadieron 6 y 7. La temperatura cayó hasta 127 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron 8 y 9, seguidos un minuto después de 10 y 11. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura hasta 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (972,8 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 27,34 g de ácido sulfámico y 471,78 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 8,08 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 740,00 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 42,1 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 44.382 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

Aunque se han descrito realizaciones particulares de la presente invención con fines ilustrativos, será evidente para el experto en la materia que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención según lo descrito en las reivindicaciones anexas.

35 Ejemplo 23

		Masa (/g)
1	EPON 828	316,89

2	SYLVAROS NCY	338,80
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,45
4	metilisobutilcetona	38,19
5	MDI	42,75
6	metilisobutilcetona	47,84
7	agente reticulante	270,49
8	dicetimina de DETA	19,72
9	<i>N</i> -metil-etanolamina	3,95
10	metilisobutilcetona	1,49

Se cargaron los componentes 1-4 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante 45 minutos. Se ajustó la temperatura a 132 °C, y luego se añadieron 5 y 6. La temperatura cayó hasta 127 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron 7 y 8, seguidos un minuto después de 9 y 10. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura hasta 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (972,51 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 27,58 g de ácido sulfámico y 471,83 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 8,08 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 740,00 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 41,3 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 16.728 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

15 Ejemplo 24

		Masa (/g)
1	EPON 828	310,56
2	colofonia de goma	339,65
3	yoduro de etiltrifenilfosfonio	0,44
4	metilisobutilcetona	38,30
5	Trimetilol-propano	7,39
6	MDI	42,76
7	metilisobutilcetona	48,59
8	agente reticulante	268,23
9	dicetimina de DETA	19,56
10	<i>N</i> -metil-etanolamina	3,92
11	metilisobutilcetona	1,48

Se cargaron los componentes 1-5 en un matraz dotado de una entrada de nitrógeno, un agitador, un condensador y un termopar. Se calentó el contenido del matraz lentamente hasta que se alcanzaron 140 °C y luego se mantuvo esta temperatura durante 45 minutos. Se ajustó la temperatura a 132 °C, y luego se añadieron 6 y 7. La temperatura cayó hasta 127 °C y se mantuvo durante 30 minutos. Se añadieron 8 y 9, seguidos un minuto después de 10 y 11. Después de la exotermia, se ajustó la temperatura hasta 116 °C y se mantuvo esta temperatura durante dos horas. Se dispersó la mezcla de resina (972,8 g) en medio acuoso al añadirla a una mezcla de 27,34 g de ácido sulfámico y 471,78 g de agua desionizada calentada hasta 30 °C bajo agitación vigorosa. Después de 30 minutos, se añadieron 8,08 g de una solución al 30 % de colofonia de goma en butilcarbitol formal seguidos, 45 minutos más tarde, de 740,00 g de agua desionizada. Se diluyó la dispersión con más agua desionizada y se destiló al vacío para eliminar el disolvente orgánico, dando una dispersión que tenía un contenido de sólidos del 42,1 por ciento. El producto de reacción resultó tener un peso molecular medio Z de 44.382 (determinado por cromatografía de permeación en gel en DMF usando poliestireno como patrón).

30 Aunque se han descrito realizaciones particulares de la presente invención con fines ilustrativos, será evidente para

el experto en la materia que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención según lo descrito en las reivindicaciones anexas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un recubrimiento electrodepositable catiónico que comprende colofonia, en el que la colofonia forma parte de la estructura principal de la resina catiónica y la colofonia se hace reaccionar con un dienófilo que comprende un grupo carboxílico y se hace reaccionar además con una resina epoxídica o la colofonia se hace reaccionar con una molécula enlazadora y se hace reaccionar además con una resina epoxídica.
2. El recubrimiento de la reivindicación 1, en el que el dienófilo comprende ácido acrílico.
- 10 3. El recubrimiento de la reivindicación 1, en el que la resina epoxídica comprende el diglicidiléter de bisfenol A.
4. El recubrimiento de la reivindicación 1, en el que la molécula enlazadora comprende formaldehído.
- 15 5. El recubrimiento de la reivindicación 1, en el que la colofonia comprende del 10 al 90 % en peso o del 10 al 60 % en peso del recubrimiento, basado en el peso total de sólidos.
6. El recubrimiento de la reivindicación 1, en donde el recubrimiento comprende un colorante o es esencialmente transparente.
- 20 7. El recubrimiento de la reivindicación 1, en el que al menos parte de los grupos epóxido se hacen reaccionar con compuestos catiónicos formadores de sales.
8. El recubrimiento de la reivindicación 1, que comprende además un epóxido a base de compuestos aromáticos o cíclicos.
- 25 9. El recubrimiento de la reivindicación 8, en el que el epóxido a base de compuestos aromáticos es un epóxido a base de bisfenol A.
- 30 10. El recubrimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto acrílico no es la sustancia filmógena primaria.
11. El recubrimiento de la reivindicación 1, en el que el recubrimiento está esencialmente exento de compuestos acrílicos.
- 35 12. El recubrimiento de la reivindicación 1, en el que la colofina se hace reaccionar con una resina epoxídica
13. El recubrimiento de la reivindicación 12, en el que el producto de reacción de la colofonia y de la resina epoxídica se hacer reaccionar además con un compuesto que tiene uno o más grupos hidroxil reactivos.
- 40 14. El recubrimiento de la reivindicación 13, en el que el compuesto que tiene uno o más grupos hidroxil reactivos comprende isocianato.