

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 802**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44	(2006.01)
C08G 18/58	(2006.01)
C08G 18/80	(2006.01)
C08G 59/62	(2006.01)
C08G 18/08	(2006.01)
C09D 17/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.08.2008 PCT/EP2008/006642**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.02.2009 WO09021719**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.08.2008 E 08785518 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018 EP 2190936**

54 Título: **Empleo de subnitrato de bismuto en pinturas por electrodeposición**

30 Prioridad:

16.08.2007 DE 102007038824

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

04.10.2018

73 Titular/es:

**BASF COATINGS GMBH (100.0%)
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE**

72 Inventor/es:

**GROSSE BRINKHAUS, KARL-HEINZ;
NEUMANN, MARGRET;
JOHANNPOETTER, OLIVER y
LUX, PETER**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 684 802 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

Empleo de subnitrito de bismuto en pinturas por electrodeposición

La invención se refiere a pinturas por electrodeposición que pueden depositarse catódicamente y que contienen compuestos de bismuto, a un procedimiento para la preparación de estas pinturas por electrodeposición y a su uso.

5 Por la literatura de patentes se conocen numerosos ejemplos para la preparación de pinturas por electrodeposición. En calidad de catalizadores de reticulación se emplean principalmente en tal caso compuestos de estaño y/o bismuto. En el último tiempo, en calidad de catalizadores de reticulación a este respecto preferiblemente se emplean los compuestos de bismuto puesto que, además de su alta actividad, también poseen una toxicidad baja en comparación con los compuestos de estaño. El empleo de los compuestos de bismuto como catalizadores en la formación de estructuras de uretano a partir de grupos isocianato e hidroxilo se conoce ya desde hace tiempo (J.H. Saunders and K.C. Frisch, Polyurethanes, Chemistry and Technology from High Polymers, Vol. XVI, Parte 1, Interscience Publishers, una división de John Wiley and Sons, Nueva York, 4ª impresión, julio de 1967, página 167). Sin embargo, hasta ahora el empleo de compuestos de bismuto como catalizador en la fabricación de pinturas por electrodeposición es muy limitado. En la publicación EP 0 642 558 claramente se delimitan los posibles compuestos de bismuto para el empleo de pinturas por electrodeposición, ya que las sales fácilmente disponibles de ácidos de cadena larga como, por ejemplo, octanoato de bismuto y neodecanoato de bismuto al emplear en aglutinantes catiónicos provocan perturbaciones debido a exudaciones de tipo aceite. Además, debido a la incorporación en mezcla con el aglutinante o con una pasta de pigmento, los compuestos inorgánicos de bismuto son poco capaces de esparcirse y en esta forma deben tener una baja capacidad catalítica. En la patente europea EP 0 739 389 se describe un procedimiento simplificado para la preparación de una pintura anticorrosiva por medio de electrodeposición en el cual la pintura por electrodeposición contiene lactato de bismuto o dimetilpropionato de bismuto. Se mencionan otros posibles compuestos de bismuto, aunque aquí faltan indicaciones más detalladas; en los ejemplos se emplean principalmente solamente las sales del ácido láctico y del ácido dimetilpropiónico. No se menciona subnitrito de bismuto. Se describen otros complejos de bismuto a base de aminoácidos (EP 0 927 232) o de ácidos alcanosulfónicos (EP 1 163 302) como sistemas catalizadores estables y capaces de emplearse bien en pinturas por electrodeposición. Para mejorar la protección anticorrosión de pinturas por electrodeposición, en la publicación DE 100 01 222 A1 se menciona el uso de bismuto coloidal. En esta patente alemana se emplean sales de bismuto de ácidos carboxílicos alifáticos. Otro uso de sales de bismuto de ácidos carboxílicos orgánicos se describe en una pintura por electrodeposición de la solicitud alemana de patente DE 44 34 593 A1. Al preparar esta pintura anticorrosiva, deben impedirse en gran medida los componentes tóxicos. En la solicitud alemana de patente DE 102 36 350 A1 se describen pinturas por electrodeposición que contienen subsalicilato de bismuto, las cuales tienen un buen control de flujo, se encuentran libres de perturbaciones superficiales y garantizan una buena protección anticorrosiva. Sin embargo, estas pinturas conocidas por electrodeposición requieren una temperatura de horneado relativamente alta para lograr una reticulación suficiente.

35 Es objeto de la presente invención pinturas por electrodeposición que contengan nuevos compuestos de bismuto, en cuyo caso las reacciones de reticulación deben tener lugar en la pintura por electrodeposición según la invención a temperaturas de horneado tan bajas como sean posibles.

De manera sorprendente se ha encontrado que al emplear nitrato de bismuto básico (también conocido como subnitrito de bismuto) en calidad de catalizador de reticulación, es posible el horneado de las películas depositadas sobre un sustrato a temperaturas relativamente bajas.

Por lo tanto, es objeto de la invención una pintura por electrodeposición, del tipo mencionado al principio, que se caracteriza porque el compuesto de bismuto es un nitrato de bismuto básico.

45 Considerando el estado de la técnica, fue sorprendente y no previsible para el experto en la materia que el objeto fundamental de la invención pudiera lograrse con ayuda de los subnitratos de bismuto básicos. Principalmente fue sorprendente que las pinturas por electrodeposición según la invención pudieran prepararse fácilmente, fueran estables durante el almacenamiento, tuvieran un tamaño óptimo de partícula de los componentes dispersados y fueran capaces de filtrarse muy bien, pudieran depositarse sin problemas, de manera sencilla, mediante electroforesis sobre sustratos conductores de electricidad. Los recubrimientos por electrodeposición resultantes tuvieron un buen control de flujo, estuvieron libres de perturbaciones superficiales y manchas y ofrecieron una protección excelente frente a la corrosión y una protección en los bordes.

55 En las solicitudes europeas de patentes EP 151 0558 B1 y EP 1 518 906 se emplean muchas sales metálicas diferentes, entre otras también la sal de bismuto del ácido nítrico, para la preparación de pinturas por electrodeposición. Sin embargo, ninguno de las dos publicaciones de patentes describe en el empleo de nitratos básicos de bismuto. Las publicaciones europeas de patentes tampoco divulgan la disminución de la temperatura de horneado adicionando las sales de bismuto del ácido nítrico en calidad de catalizador de reticulación. Además, el nitrato de bismuto es bien hidrosoluble en contraste con el subnitrito de bismuto hidrosoluble, empleado en la presente solicitud. Las sales disueltas de Bi pueden presentar algunas desventajas en las pinturas por electrodeposición. Las sales solubles se absorben en el ultra-filtrado y, por lo tanto, son extraídas de esta manera

continuamente de la pintura por electrodeposición. Además, después del tratamiento previo de la carrocería, algunos iones extraños pueden ser llevados al baño de electrodeposición. Estos iones extraños pueden desactivar los catalizadores solubles de Bi (EP 1 342 757).

- 5 Las pinturas por electrodeposición según la invención tienen preferentemente un contenido de sólidos de 5 a 50, preferiblemente de 5 a 35% en peso. Con respecto a esto, por sólidos se entiende la fracción de una pintura por electrodeposición que genera el recubrimiento por electrodeposición preparado a partir de la misma. Las pinturas por electrodeposición según la invención contienen al menos un aglutinante.

Los aglutinantes contienen grupos funcionales reactivos que pueden participar en reacciones térmicas de reticulación con grupos funcionales reactivos, complementarios, presentes en los agentes de reticulación.

- 10 El aglutinante contiene grupos catiónicos y/o potencialmente catiónicos. Los aglutinantes de este tipo se emplean en pinturas por electrodeposición capaces de depositarse de manera catódica.

- 15 Los ejemplos de grupos potencialmente catiónicos adecuados, que pueden convertirse en cationes mediante productos de neutralización y/o productos de cuaternización, son grupos amino primarios, secundarios o terciarios, grupos sulfuros secundarios o grupos fosfina terciarios, principalmente grupos amino terciarios o grupos sulfuros secundarios.

Ejemplos de grupos catiónicos adecuados son grupos amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios, grupos sulfonio terciarios o grupos fosfonio cuaternarios, preferentemente grupos amonio cuaternarios o grupos sulfonio terciarios, pero principalmente grupos amonio cuaternarios.

- 20 Ejemplos de agentes de neutralización adecuados para los grupos potencialmente catiónicos son ácidos inorgánicos y orgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fórmico, ácido acético, ácido láctico, ácido dimetilolpropiónico, ácido cítrico o ácidos sulfónicos tales como ácidos amidosulfónicos y ácidos alcanosulfónicos tales como, por ejemplo, ácido metanosulfónico, principalmente ácido fórmico, ácido acético o ácido láctico.

- 25 Ejemplos de aglutinantes adecuados para pinturas por electrodeposición son conocidos por las publicaciones EP 0 082 291A1, EP 0 234 395 A1, EP 0 227 975A1, EP 0 178 531 A1, EP 0 333 327, EP 0 310 971A1, EP 0 456 270 A1, US 3,922,253 A, EP 0 261 385 A1, EP 0 245 786A1, EP 0 414 199A1, EP 0 476 514 A1, EP 0 817 684A1, EP 0 639 660A1, EP 0 595 186A1, DE 41 26 476A1, WO 98/33835, DE 33 00 570A1, DE 37 38 220A1, DE 35 18 732A1 o DE 196 18 379 A1. Estos son preferiblemente resinas que contienen grupos amonio o amino primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios y/o grupos sulfonio terciarios, con índices de amino preferiblemente entre 20 y 250 mg de KOH/g y un peso molecular promedio de peso de 300 a 10.000 Daltons. Principalmente se usan resinas de (met)acrilato de amino, resinas amino-epóxicas, resinas amino-epóxicas con enlaces dobles terminales, resinas amino-epóxicas con grupos hidroxilo primarios y/u secundarios, resinas amino-poliuretánicas, resinas de polibutadieno que contienen grupos amino o productos de conversión modificados de resinas epóxicas / dióxido de carbono / amina.
- 30

- 35 Ejemplos de grupos funcionales reactivos adecuados son grupos hidroxilo, grupos tiol y grupos amino primarios y secundarios, principalmente grupos hidroxilo.

Ejemplos de grupos funcionales reactivos complementarios adecuados son grupos isocianato bloqueados.

- 40 Como agentes de reticulación pueden tomarse en consideración todos los agentes de consideración habituales y conocidos que contienen grupos funcionales reactivos complementarios adecuados. De preferencia se seleccionan los agentes de reticulación del grupo compuesto por poliisocianatos bloqueados, resinas de melamina-formaldehído, tris(alcoxicarbonilamino)triazinas y poliepóxidos. Preferiblemente se seleccionan los agentes de reticulación del grupo compuesto por poliisocianatos bloqueados y resinas de melamina-formaldehído altamente reactivas. De modo particularmente preferido se emplean los poliisocianatos bloqueados.

- 45 Los poliisocianatos bloqueados se preparan a partir de poliisocianatos de pintura habituales y conocidos que tienen grupos isocianato enlazados de modo alifático, cicloalifático, aralifático y/o aromático.

Ejemplos de poliisocianatos adecuados para pintura se describen, por ejemplo, en "Methoden der organischen Chemie" [Métodos de la química orgánica], Houben-Weil, volumen 14/2, 4ª edición, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963, página 61 a 70, y de W. Siefken, Liebigs Annalen der Chemie, volumen 562, páginas 75 a 136.

- 50 Otros ejemplos de poliisocianatos adecuados para dura son poliisocianatos que tienen grupos isocianurato, biuret, alofanato, iminoxadiazindiona, uretano, urea, carbodiimida y/o uretdiona, los cuales pueden obtenerse a partir de diisocianatos habituales y conocidos. De preferencia en calidad de diisocianatos se emplean diisocianato de hexametileno, diisocianato de isofozona, 2-isocianatopropilciclohexilisocianato, 2,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano, 4,4'-diisocianato de dicitlohexilmetano o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (BIC), diisocianatos

derivados de ácidos grasos diméricos, 1,8-diisocianato-4-isocianatometil-octano, 1,7-diisocianato-4-isocianatometil-heptano, 1-isocianato-2-(3-isocianatopropil)ciclohexano, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de naftaleno o mezclas de estos poliisocianatos.

Ejemplos de agentes adecuados de bloqueo para la preparación de poliisocianatos bloqueados son

- 5 i) Fenoles, como fenol, cresol, xilenol, nitrofenol, clorofenol, etilfenol, t-butilfenol, ácido hidroxibenzoico, ésteres de este ácido o 2,5-di-ter.-butil-4-hidroxitolueno;
- ii) Lactamas, como ϵ -caprolactam, δ -valerolactama, γ -butirolactama o β -propiolactama;
- iii) Compuestos metilénicos activos, como malonato de dietilo, malonato de dimetilo, aceto acetato de etilo o de metilo o acetilacetona;
- 10 iv) Alcoholes como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, t-butanol, alcohol n-amílico, alcohol t-amílico, alcohol laurílico, éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monometílico de propilenglicol, metoximetanol, ácido glicólico, ésteres de ácido glicólico, ácido láctico, ésteres de ácido láctico, metilolurea, metilolmelamina, alcohol de diacetona, etilenclorohidrina, etilenclorohidrina, 1,3-dicloro-2-propanol, 1,4-ciclohexildimetanol o acetocianhidrina;
- 15 v) Mercaptanos como butilmercaptano, hexilmercaptano, t-butilmercaptano, t-dodecilmercaptano, 2-mercaptobenzotiazol, tiofenol, metiltiofenol o etiltiofenol;
- vi) Amidas ácidas tales como acetoanilida, acetoanisidinamida, acrilamida, metacrilamida, acetamida, estereamida o benzamida.
- 20 vii) Imidas como succinimida, ftalimida o maleinimida;
- viii) Aminas como difenilamina, fenilnaftilamin, xilidina, N-fenilxilidina, carbazol, anilina, naftilamina, butilamina, dibutilamina o butilfenilamina;
- ix) Imidazoles como imidazol o 2-etilimidazol;
- x) Ureas como urea, tiourea, etilenurea, etilentiourea o 1,3-difenilurea;
- 25 xi) Carbamatos como N-fenilcarbamato de fenilo o 2-oxazolidona;
- xii) Iminas como etilenimina;
- xiii) Oximas como acetinoxima, formaldoxima, acetaldoxima, acetoxima, cetoxima de metilo-etilo, cetoxima de diisobutilo, monoxima de diacetilo, oxima de benzofenona u oximas de clorohexanona;
- xiv) Sales de ácido sulfuroso como bisulfito de sodio o bisulfito de potasio;
- 30 xv) Ésteres de ácido hidroxámico como metacrilohidroxamato de bencilo (BMH) o metacrilohidroxamato de alilo; o
- xvi) Pirazoles sustituidos, imidazoles o triazoles; así como
- xvii) 1,2-Poliolios como etilenglicol, propilenglicol, 1,2-butandiol;
- xviii) 2-Hidroxiésteres como acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo;
- xix) Mezclas de estos agentes de bloqueo.
- 35 De acuerdo con la invención, las pinturas por electrodeposición según la invención contienen subnitrito de bismuto de la fórmula empírica $4(\text{BiNO}_3(\text{OH})_2)\text{BiO}(\text{OH})$. Tiene un contenido de bismuto según DAB (Farmacopea alemana) 7 de 71 a 74 % en peso. El subnitrito de bismuto es un compuesto comercial y es vendido, por ejemplo, por la compañía MCP HEK GmbH, Lübeck. De preferencia, las pinturas por electrodeposición según la invención
- 40 contienen, con respecto a sus sólidos, 0,05 a 5, preferiblemente 0,1 a 4 y principalmente 0,2 a 3 % en peso de subnitrito de bismuto.

Además, las pinturas por electrodeposición según la invención pueden contener además al menos un aditivo habituales y conocidos seleccionado del grupo compuesto por catalizadores diferentes de subnitrito de bismuto, pigmentos, aditivos anti-cráter, poli(alcoholes vinílicos), diluyentes reactivos que pueden curar térmicamente, colorantes solubles dispersos a nivel molecular, protectores de luz solar tales como absorbentes de UV y trampas de radicales reversibles (HALS), antioxidantes, disolventes orgánicos con punto de ebullición bajo y alto ("largos"),

agentes de purga, humectantes, emulsionantes, aditivos de deslizamiento, inhibidores de polimerización, iniciadores termolábiles de radicales libres, promotores de adhesión, agentes de control de flujo, agentes auxiliares formadores de película, agentes ignífugos, inhibidores de corrosión, auxiliares de flujo libre, ceras, desecantes, biocidas y opacificantes, en cantidades efectivas.

- 5 Otros ejemplos de aditivos adecuados se describen en el manual »Lackadditive« [Aditivos para pinturas] de Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, en D. Stoye y W. Freitag (editores), »Paints, Coatings and Solvents«, segunda edición completamente revisada, Wiley-VCH, Weinheim, Nueva York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, páginas 327 a 373.

- 10 Preferentemente se emplean pigmentos en calidad de aditivos. Preferentemente se seleccionan los pigmentos del grupo compuesto por pigmentos orgánicos e inorgánicos, habituales y conocidos, colorantes, que proporcionan efecto, que conducen electricidad, que sirven de pantalla magnética, fluorescentes, de relleno e inhibidores de corrosión.

- 15 Las pinturas por electrodeposición según la invención se preparan mezclando y homogeneizando los componentes antes descritos y, opcionalmente, con ayuda de procedimientos y dispositivos de mezclado habituales y conocidos, tales como tanques con dispositivos de agitación, molinos agitadores, extrusores, amasadores, Ultraturrax, aparatos para disolver en línea, mezcladores estáticos, micro mezcladores, dispersadores de ruedas dentadas, boquillas de despresurización y/o microfluidizadores. En este caso, los pigmentos se incorporan a la pintura por electrodeposición preferentemente en forma de pastas de pigmento o de preparaciones de pigmentos (cf. Römp Lexikon Lacke y Druckfarben [Pinturas y tintas de impresión], editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart, Nueva York, 1998, »Pigmentpräparationen« [Preparaciones de pigmentos], página 452). Otra ventaja particular del subnitrito de bismuto usado según la invención es que puede incorporarse de manera excelente a las pastas de pigmento y a las pinturas por electrodeposición según la invención.

- 25 Las pinturas electrodeposición según la invención pueden depositarse de modo catódico, habitualmente sobre sustratos plásticos capaces de conducir electricidad, por ejemplo, capaces de conducir electricidad o que se han hecho capaces de conducir electricidad, por ejemplo, que se han hecho capaces de conducir electricidad mediante metalización, o principalmente sustratos metálicos. La invención también se refiere, por lo tanto, al procedimiento para la deposición catódica de las pinturas por electrodeposición según la invención sobre sustratos de este tipo. Como sustratos metálicos pueden emplearse partes de todos los metales habituales, por ejemplo, las partes metálicas usuales en la industria automotriz, principalmente carrocerías de automóviles y sus partes.

- 30 A continuación, se explica más detalladamente la invención por medio de un ejemplo y de un ejemplo comparativo.

Ejemplo 1:

1.1 Preparación del agente de reticulación V1 (= ejemplo 1 de la publicación DE197 03 869)

- 35 En un reactor que está equipado con un condensador de reflujo, un termómetro interno y un conducto de entrada de gas inerte, se cargan inicialmente 1084 partes de isómeros y oligómeros de funcionalidad más alta a base de diisocianato de 4,4-difenilmetano con un peso equivalente de NCO de 135 (Basonat® A270, BASF AG) bajo una atmósfera de nitrógeno. Se adicionan 0,6 partes de dilaurato de dibutilestano y gota a gota 1314 partes de diglicol de butilo con una velocidad tal que la temperatura de producto se mantiene por debajo de 70 °C. Opcionalmente tiene que enfriarse. La temperatura se mantiene por otros 120 minutos a 70 °C. Al hacer un control a continuación, ya no son detectables los grupos de NCO. Se enfría a 70 °C. El contenido de sólidos se encuentra en >97%.

- 40 1.2 Preparación de la dispersión acuosa de aglutinante D1 (= ejemplo 2.3 de la publicación DE 197 03 869)

- 45 En un reactor equipado con un condensador de reflujo, termómetro interno y conducto de entrada de gas inerte se cargan inicialmente 1128 partes de una resina epóxica habitual en el comercio a base de bisfenol A con un peso equivalente de epóxido (EEW) de 188,94 partes de fenol, 228 partes de bisfenol A y se calienta a 130 °C en nitrógeno. Agitando se adicionan 1,5 g de trifenilfosfina, después de lo cual se presenta una reacción isotérmica y la temperatura se incrementa a 160 °C se deja enfriar nuevamente a 130 °C y a continuación se controla el EEW. El valor nominal se encuentra en 478. Después se adicionan 15,7 partes de Plastilit 3060 (BASF AG) enfriando simultáneamente. A 95°C se adicionan 115,5 partes de dietanolamina, después de lo cual se presenta una reacción isotérmica. Después de 40 minutos se adicionan 61,2 partes de N,N-dimetilaminopropilamina. Después de una breve exotermia (140 °C), la mezcla se deja reaccionando durante 2 horas a 130 °C hasta que la desconocida permanece constante.

- 50 A la mezcla de reacción resultante se añaden agitando rápidamente 97,6 partes de butilglicol y 812 partes de la solución del agente de reticulación V2, caliente a 70 °C, y se descarga a 105 °C.

2400 partes de la mezcla resultante se incorporan inmediatamente dispersándose en una mezcla cargada inicialmente de 2173 partes de agua desmineralizada y 49,3 partes de ácido acético glacial. Después de adicionar otras 700 51 partes de agua desmineralizada, resulta una dispersión estable con los siguientes indicadores:

Sólidos (60min/130°C) : 45,1 %

5 Valor de pH: 5,9

Tamaño medio de partícula: 145nm

1.3 Preparación de la solución de resina de fricción R1

10 Según la publicación EP 505 445 B1, ejemplo 1.3, se prepara una resina de fricción que para mayor facilidad de manejo se neutraliza adicionalmente y se diluye con 2,82 partes de ácido acético glacial y 13,84 partes de agua desmineralizada completamente. El contenido original de sólidos se disminuye de esta manera a 60%.

1.4 Preparación de pastas acuosas de pigmento

1.4.1 Pasta de pigmento P1 (pasta de pigmentos según la invención)

Se adicionan los siguientes componentes en sucesión a un dispositivo para disolver de alta velocidad y se mezclan durante 30 minutos:

15 32,3 partes de agua desmineralizada

24,1 partes de solución de resina de fricción R1

5,6 partes de extensor de silicato de aluminio (ASP 200)

0,6 partes de negro de humo

32,7 partes de dióxido de titanio (TI-PURE R 900, DuPont)

20 4,7 partes de subnitrito de bismuto (contenido de Bi 71-74 %; proveedor, por ejemplo, HEK-Lübeck

A continuación, la mezcla es dispersada a una finura Hegman de 12 µm en un molino con agitación de laboratorio durante 1- 2 h y, opcionalmente, la viscosidad deseada de tratamiento se ajusta con agua adicional.

1.4.2 Pasta de pigmento P2 (ejemplo comparativo)

25 La pasta de pigmento 2 se prepara según el procedimiento del punto 1.4.1, aunque en lugar del subnitrito de bismuto se adicionan 6,0 partes de subsalicilato de bismuto (contenido de Bi: 56-59%, HEK-Lübeck).

1.5 Preparación de la pintura por electrodeposición

30 Para el ensayo como pinturas por electrodeposición que pueden depositarse de modo catódico, se combinan las dispersiones acuosas de aglutinante y las pastas de pigmento, descritas, de manera correspondiente a la siguiente tabla. El procedimiento acá es para introducir la dispersión aglutinante como una carga inicial y diluirla con agua desionizada. A continuación, la pasta de pigmento se introduce agitándose. Los valores indicados corresponden a las fracciones en peso.

Pintura por electrodeposición (ETL)	No. ETL 1	ETL 2
-------------------------------------	-----------	-------

Dispersión de aglutinante	D1 2114	2114
---------------------------	---------	------

Pasta de pigmento	P1 294	
-------------------	--------	--

35 Pasta de pigmento	P2	294
----------------------	----	-----

Agua desmineralizada	2592	2592
----------------------	------	------

2. Ensayo de las pinturas por electrodeposición

40 Los baños de pinturas por electrodeposición según la invención son envejecidos 24 horas a temperatura ambiente mientras se agitan. La deposición de las pinturas por electrodeposición se efectúa sobre paneles de acero fosfatizado con zinc, conectados como cátodos. El tiempo de deposiciones de 120 segundos a una temperatura de

baño de 32°C. La tensión de deposición se selecciona de modo que resulte un espesor de capa de la película de pintura horneada de 20 µm.

La película de pintura depositada se enjuaga con agua desionizada y se horneada durante 15 minutos a la temperatura especificada.

5 Para ensayar el estado de reticulación de las películas de pintura horneada se determinó la resistencia a butanona (metiletilcetona) como disolvente de acuerdo con DIN EN 13523-11 (ensayo de fricción). Para este propósito se determinó el número de frotaciones dobles con el cual se hizo reconocible un daño ostensible de la película de pintura. A un valor máximo de 100 frotaciones dobles, la película de pintura se evaluó como satisfactoria.

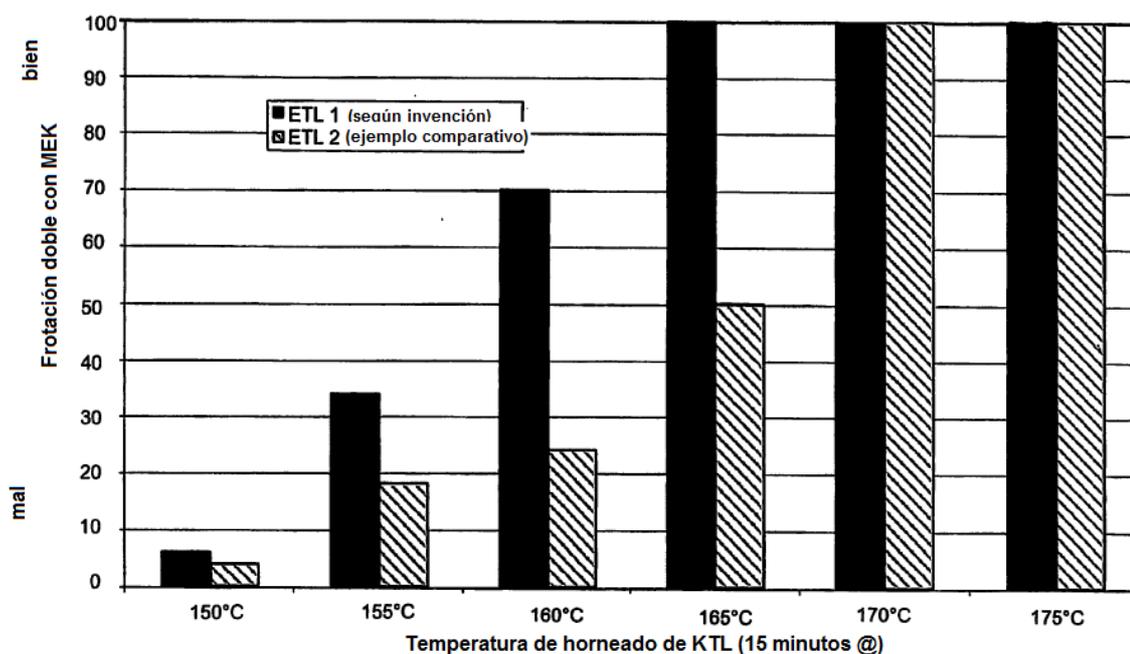
10 En la siguiente tabla 1 y en el gráfico 1 se exponen los resultados de la pintura por electrodeposición (ETL1) según la invención y del ejemplo comparativo (ETL2) a diferentes temperaturas de horneada.

De los datos es evidente que la reacción de reticulación en la pintura por electrodeposición una invención ya es suficiente a temperaturas de horneado inferiores en 5-10 °C.

Tabla 1

Resistencia frente a disolvente (DIN EN 13523-11, ensayo de fricción con MEK)		
	ETL1 (según la invención)	ETL2 (ejemplo comparativo)
Temperatura de horneado.	Frotaciones dobles con MEK	
150°C	6	4
155°C	34	18
160°C	70	24
165°C	100	50
170°C	100	100
175°C	100	100

Resistencia al disolvente (DIN EN 13523-11, ensayo de fricción con MEK)



REIVINDICACIONES

1. Pintura por electrón-deposición, que puede depositarse catódicamente, que contiene al menos un aglutinante y al menos un agente de reticulación, así como un compuesto de bismuto, caracterizada porque el compuesto de bismuto es un subnitrate de bismuto básico, hidroinsoluble y la pintura por electrodeposición contiene 0,05 a 5 % en peso de subnitrate de bismuto respecto de su contenido de sólidos.
5
2. Pintura por electrodeposición según la reivindicación 1, caracterizada porque el subnitrate de bismuto básico tiene un contenido de bismuto de 70% en peso a 75% en peso.
3. Pintura por electrodeposición según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque el subnitrate de bismuto básico es un subnitrate de bismuto de la fórmula empírica $4(\text{BiNO}_3(\text{OH})_2)\text{BiO}(\text{OH})$.
- 10 4. Pintura por electrodeposición según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el aglutinante contiene grupos catiónicos.
5. Pintura por electrodeposición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque los grupos funcionales reactivos son grupos hidroxilo.
- 15 6. Pintura por electrodeposición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque el agente de reticulación es un poliisocianato bloqueado.
7. Pintura por electrodeposición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque contiene al menos un aditivo del grupo compuesto por pigmentos, sustancias de relleno, humectantes y dispersantes, protectores de luz solar e inhibidores de corrosión.
- 20 8. Procedimiento para la preparación de la pintura por electrodeposición según la reivindicación 1 a 7, caracterizado porque el aglutinante, el agente de reticulación y todos los otros componentes se mezclan con un subnitrate de bismuto básico, hidroinsoluble.
9. Uso de la pintura por electrodeposición según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la pintura por deposición catódica.
- 25 10. Uso de la pintura por electrodeposición según una de las reivindicaciones 1 a 7 para la preparación de capas de imprimación mediante deposición catódica de sustratos con superficies capaces de conducir electricidad.
11. Uso de la pintura por electrodeposición según una de las reivindicaciones 1 a 7, en la pintura de vehículos automotores o de sus partes.
- 30 12. Uso de subnitrate de bismuto básico, hidroinsoluble, en calidad de catalizador de reticulación en pinturas por electrodeposición que pueden depositarse catódicamente, en cuyo caso las pinturas por electrodeposición contienen 0,05 a 5% en peso de subnitrate de bismuto respecto de su contenido de sólidos.