

30 MAY. 1964

P.- 24.147  
A 68.246  
Case I-722-1



30 MAY

285112

REHECHA II

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

CERTIFICADO D E ADICION

formulada el 14 de Febrero de 1963, con el nº 285.112

e n

E S P A Ñ A

a nombre de THE GLIDDEN COMPANY, entidad norteamericana establecida en 900 Union Commerce Building, Cleveland, Ohio, E.U.A.

por:

" MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL " nº 279.919 solicitada el 9-8-62, por:

" Un procedimiento en el depósito electroforético de pintura desde un baño acuoso "

-----  
De acuerdo con este invento se provee, en un procedimiento de recubrimiento eléctrico de un ánodo en un circuito eléctrico que comprende un baño de un medio acuoso en contacto eléctrico con un ánodo y un cátodo, el perfeccionamiento que está caracterizado por:

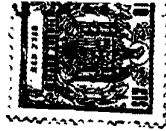
- a) la dispersión en dicho baño de un aglomerante de pintura formador de película que contiene una resina de ácido policarboxílico que es neutra-



lizado al menos parcialmente con un compuesto ami  
nico soluble en agua, teniendo dicha resina áci-  
da un peso equivalente eléctrico entre alrededor  
de 1.000 y 20.000, un índice de acidez entre al-  
rededor de 30 y 300, y, en dicho baño, manifiestando  
una conducta de polielectrolito aniónico como  
queda indicado por su depositado sobre dicho ánod  
do sustancialmente directamente proporcional a la  
corriente eléctrica que pasa por dicho baño;

- 5
- 10 (b) el paso de corriente continua a través de dicho  
circuito a un potencial máximo de alrededor de 50-  
-500 voltios, con lo que resulta una película que  
contiene dicha resina a electrodepositar sobre dich  
o ánodo;
- 15 (c) la retirada del ánodo resultante recubierto de dich  
o baño;
- (d) y el posterior curado de dicha película.

También, este invento proporciona  
una composición concentrada mejorada de aglomerante de  
20 pintura resinoso orgánico formador de película adaptada  
para la dispersión en un baño acuoso de recubrimiento  
eléctrico conteniendo suficiente compuesto amínico adi-  
cional soluble en agua como para impartir una conducta  
de polielectrolito aniónico en dicho baño a la resina de  
35 dicha composición concentrada de aglomerante, estando ca  
racterizada dicha composición concentrada de aglomerante  
por el hecho de que comprende, sobre una base libre de  
pigmento y aparejo mineral o carga; alrededor de 50-95%  
en peso de resina de ácido policarboxílico que tiene un  
30 peso equivalente eléctrico entre alrededor de 1.000 y

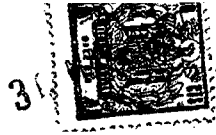


2.000 y un índice de acidez entre alrededor de 30 y 300; alrededor de 1-10% de compuesto amínico soluble en agua basado sobre el peso de dicha resina de ácido policarboxílico; y el resto de agua.

5 Las ventajas del invento sobre prácticas anteriores incluyen la estabilidad de operación de las composiciones del baño de pintura y del aglomerante de pintura, depositado homogéneo de la película de pintura, simplicidad de control de la operación, buen recubrimien  
10 to de pintura en las oquedades y rincones, depositado en espesor autolimitado, y resistencia de la película depositada al lavado por vapor condensado anterior y durante el curado final, como, por ejemplo por cocción a secado al horno.

15 Ampliamente, el presente procedimiento es un perfeccionamiento para recubrir electricamente un ánodo en un circuito eléctrico que comprende un baño de medio acuoso en contacto eléctrico con un ánodo y un cátodo. El perfeccionamiento comprende la dispersión en dicho  
20 baño de un aglomerante de pintura formador de película que contiene una resina de ácido policarboxílico al menos neutralizada parcialmente con compuesto amínico soluble en agua, teniendo dicha resina de ácido policarboxílico un peso equivalente eléctrico entre alrededor de  
25 1.000 y 20,000, un índice de acidez entre alrededor de 30 y 300, y, en dicho baño, manifestando una conducta de polielectrolito aniónico como queda indicado por su depositado sobre dicho ánodo sustancialmente directamente proporcional a la corriente eléctrica que pasa a través de  
30 dicho baño; el paso de corriente continua a través de di

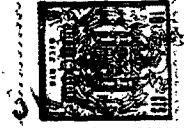
285112



cho circuito a un potencial máximo de alrededor de 50 a 500 voltios, con lo que resulta una película conteniendo dicha resina electrodepositada sobre dicho ánodo; el retirado del ánodo recubierto resultante de dicho baño; y el posterior curado de dicha película.

Otro aspecto de este perfeccionamiento se refiere al mantenimiento de tales operaciones de recubrimiento sobre un extenso periodo en que dicha resina de ácido policarboxílico desaparece del baño y una reserva de compuesto amínico se acumula en el baño. Una cantidad suplementaria de dicha resina de ácido policarboxílico es añadida al baño gradualmente, siendo suficiente esta cantidad suplementaria para mantener el pH del baño por debajo de alrededor de 8,4. La cantidad suplementaria añadida en cualquier momento es, por supuesto, lo suficientemente pequeña para conservar la conducta de polielectrolito aniónico de la resina de ácido policarboxílico en el baño.

Otro aspecto de este invento es una composición mejorada concentrada de aglomerante de pintura resinosa orgánico formador de película adaptada para dispersarse en un baño de recubrimiento eléctrico conteniendo suficiente compuesto amínico adicional soluble en agua como para impartir una conducta de polielectrolito aniónico en dicho baño a la resina en dicha composición concentrada de aglomerante. La composición concentrada de aglomerante comprende alrededor de 50-95% en peso de resina de ácido policarboxílico que tiene un peso equivalente eléctrico entre alrededor de 1.000 y 20.000 y un índice de acidez entre alrededor de 30 y 300; alrededor de 1-10% de com



puesto amínico soluble en agua basado en el peso de dicha resina de ácido policarboxílico en dicha composición; y el resto de agua. Estos porcentajes están dados sobre una base libre de aparejo mineral y pigmento.

5 El dibujo es una sección transversal en alzado de un aparato útil para conducir el procedimiento de recubrimiento y simultaneamente para la electrodiálisis de acumulaciones de compuesto amínico soluble en agua de una zona anódica. Este aparato y su funcionamiento se describe más completamente en un ejemplo siguiente.

10 En esta aplicación de pintura por electrodepositado se intenta incluir el depósito de pigmento finamente molido y/o aparejo en el aglomerante, el depósito de aglomerante sin pigmento y/o aparejo o teniendo muy poco del mismo, pero que puede ser teñido si se quiere, y el depósito de otras composiciones de recubrimiento superficial reducibles por agua que contienen el aglomerante que puede ser considerado ampliamente análogo a las bases de esmalte, barniz o laca, y el material de recubrimiento para tal depósito se llama una "pintura". Así, el aglomerante, el cual se convierte en una película resistente al agua por el electrodepositado y finalmente se convierte en una película duradera resistente a las condiciones convencionales de servicio por un curado final, puede ser todo o virtualmente todo lo que debe depositarse para formar la película, o puede ser un vehículo para el material pigmentario y/o para el material de aparejo o incluso otras resinas sobre las que ejerce la deseada acción para el depositado de la película. Puede

15  
20  
25  
30

30



en algunos casos, rebajarse con disolventes orgánicos com  
patibles tales como líquidos no iónicos que se volatili  
zan durante el curado de la película resultante. Cuando  
se usan pigmentos y/o aparejos, es ventajoso que las sa  
5 les solubles en agua en ellos, tales como sales sódicas  
o potásicas, sean muy pocas o preferiblemente no exis-  
tan de tal forma que la resistencia eléctrica del baño y  
de la capa depositada no esté sujeta a variación no con  
trolada, y que el control primario de la conductancia  
10 eléctrica en la operación se haga por medio de la resi-  
na aglomerante y del compuesto amínico neutralizador dis  
perso en el baño.

En algunos casos como queda indicado expre  
samente después, nuestra resina neutralizada al menos  
15 parcialmente parece transformarse en una solución clara  
en el baño acuoso; en otros casos parte de la resina  
aparece en dispersión en el baño en una niebla de partí  
culas extremadamente pequeñas, siendo estimado el máximo  
tamaño de partícula de resina presente en no más de al-  
20 rededor de 500 milímicras. En estos últimos casos fre-  
cuentemente hemos sido capaces de disolver aparentemen-  
te estas partículas diversas en solución clara del baño  
acuoso añadiendo al baño compuesto amínico adicional so-  
luble en agua.

25 De cualquier manera, las resinas de ácido  
policarboxílico neutralizadas al menos parcialmente dis  
persas en el baño exhiben una típica conducta de solución  
aniónica con respecto a la migración al ánodo en el campo  
eléctrico utilizado puesto que esta migración en la ope  
30 ración varía, para un particular aglomerante resinoso,



directamente con el emperaje a través del baño. Cuando se deja pasar la corriente eléctrica usada para conducir al cátodo las concentraciones variables de material amínico presente en exceso del mínimo necesitado para impartir la conducta de polielectrolito, los culombios de electricidad consumidos por gramo de un particular aglomerante resinoso depositado son sustancialmente independientes del voltaje.

Para propósitos prácticos la película final electrodepositada no parece manifestar porosidad y el espesor aumenta rápidamente hasta entre unos 10 y 100 micras (en ausencia de carga del baño con una proporción muy alta de pigmentos electricamente conductores tales como polvos metálicos, grafito, o análogos) virtualmente a un particular voltaje máximo elegido si la corriente no es completamente cortada. Esto contrasta con el latex acuoso y similares dispersiones rebajables por agua depositadas eléctricamente hasta ahora. Cuando tales anteriores dispersiones en este oficio se sujetan a la misma clase de medio eléctrico que las nuestras, depositan películas que tienen una conductancia eléctrica francamente alta y continúan creciendo en espesor en vez de ser auto-finalizadoras para un voltaje particular, la migración de partículas al ánodo variará sustancialmente con el voltaje, y las películas resultantes tienden a recubrir el ánodo con mayor espesor en los puntos donde el voltaje es más alto, p.ej. en los bordes y rincones, y no son especialmente uniformes en espesor como las películas que se pueden depositar por nuestro procedimiento.

Por consiguiente, si estos aglomerantes de resinas de ácido policarboxílico, cuando están neutralizados al menos parcialmente con compuesto amínico soluble

30 MAY 

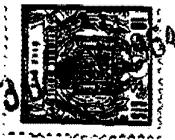
en agua, están en verdadera solución acuosa, o solución aparente, o en dispersión acuosa ultrafina en el baño, pueden ser tipificados como polielectrolitos en dispersión acuosa. Muestran una migración en el baño con respecto a la corriente eléctrica característica de los aniones en solución acuosa, y la resina emigra al ánodo en una cantidad con respecto a la corriente que atraviesa el baño en gran manera a como hacen los cationes metálicos hacia un cátodo en un baño galvanoplástico.

10 Las útiles resinas de ácido policarboxílico para los aglomerantes tienen un peso equivalente eléctrico entre unos 1.000 y 20.000 y preferiblemente entre unos 1.000 y 2.000 para facilidad de dispersión y eficiencia de funcionamiento. Estas resinas se dispersan eficazmente en el baño de pintura para la operación cuando están parcial o totalmente neutralizadas (con respecto al índice de acidez) con compuesto amínico soluble en agua y se convierten de un material fluido en una capa altamente adherente, relativamente inmóvil, al ser depositada sobre una superficie vertical por el presente procedimiento. Con pesos de equivalente eléctrico superiores a unos 20.000 las resinas de ácido policarboxílico son difíciles de dispersar en el procedimiento y su "poder de deposición" (capacidad de recubrir superficies en intersticios, etc.) puede ser empeorado comparado con los de los límites propuestos.

25 El peso equivalente eléctrico está determinado por la cantidad de resina en el aglomerante que es transferido bajo las condiciones del procedimiento por un culombio de electricidad relativamente al peso de plata

30

285112



transferido por la misma cantidad de entrada eléctrica de una solución de nitrato de plata. Así, si 0,015 gramos de recubrimiento, cuyo contenido de resina es 90% en peso y el resto del cual es compuesto amínico, son transferidos y depositados sobre el ánodo por culombio de entrada en el procedimiento, el peso equivalente eléctrico de la resina es de alrededor de  $1303 \text{ ó } 0,015 \times 0,9 \times 107,88 \div 0,001118$ .

A título de mayor ilustración, el solicitante halla el peso equivalente eléctrico de una resina o mezcla de resina de determinado ácido policarboxílico, de una forma normal, simple y conveniente, para condiciones típicas del procedimiento, de la manera siguiente: se prepara un concentrado de resina de ácido policarboxílico a 65,562C mezclando íntimamente 50 g de la resina de ácido policarboxílico, 8 g de agua destilada, y diisopropanol amina en cantidad suficiente para producir un pH de la dispersión de resina igual a 7,8 o ligeramente inferior, después que el concentrado se ha reducido a una concentración de resina del 5% en peso, con agua destilada adicional. A continuación se diluye el concentrado hasta 1 litro, con agua destilada adicional, para dar una concentración de resina del 5% en la dispersión resultante. (Si se ha empleado una cantidad ligeramente insuficiente de la amina, y el pH de la dispersión es inferior a 7,8, el pH se eleva hasta 7,8 con diisopropanol amina adicional). La dispersión se vierte en un tanque metálico cuyas paredes laterales más anchas son esencialmente paralelas a, y separadas 2,54 cm de, las caras de un ánodo de plancha metálica delgada. El tanque se conecta co-

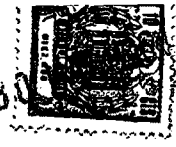
285112



mo cátodo de corriente continua, y el ánodo de corriente continua es una plancha de acero tarada, de 0,8 mm de espesor y 10,17 cm de anchura, sumergida en el baño en una profundidad de 7,62 cm. A una temperatura del baño de 26,67°C se aplica corriente continua del ánodo al cátodo, a 100 voltios, durante 1 minuto, desde un manantial exterior de energía, midiéndose la corriente mediante un coulombímetro, y luego se desconecta la corriente. La placa del ánodo se quita inmediatamente, se aclara con agua destilada, se cuece durante 20 minutos a 176,67°C, y se pesa. Se supone que, para los efectos prácticos, todo material volátil, tal como agua y amina, se ha eliminado de la película mediante la operación de cocción. La diferencia entre el peso tarado de la plancha antes de la cocción y el peso final de la plancha cocida, dividida por los coulombios de corriente empleada multiplicados por 107,88, dividido por 0,001118, dá el peso equivalente eléctrico de la resina de ácido policarboxílico, para los propósitos de la presente invención.

La resina de ácido policarboxílico puede ser modificada y extendida de varias formas sin perjudicar sus útiles características. Una modificación frecuentemente puede realmente mejorar la pintura como por endurecido de la película resultante calentada en horno. Así, hemos usado resinas de ácido policarboxílico en que habia mezcladas resinas fenólicas termoplásticas no reaccionantes al calor en las partidas de resinas de ácido policarboxílico, cuyas resinas extendidas eran entonces dispersadas en agua con el compuesto amínico polifuncional. El calentamiento conjunto, preferiblemente con agitación,

285112



de la resina de ácido policarboxílico con tal resina fe  
 nólica durante por lo menos una 1/2 hora, y preferible-  
 mente durante alrededor de una o dos horas o más, a una  
 temperatura entre unos 200° y 260°C parece dar un enla  
 ce químico entre esos dos componentes y ninguna resina  
 fenólica libre parece permanecer en la mezcla resinosa.  
 Así, cuando la resina resultante es usada en el proce-  
 dimiento de recubrimiento eléctrico, el recubrimiento  
 es esencialmente homogéneo, y en un baño de recubrimien  
 to eléctrico conteniendo el producto resinoso resultan  
 te no hay acumulación apreciable de cuerpos fenólicos  
 libres disociados de la resina en un tiempo de operación  
 apreciable.

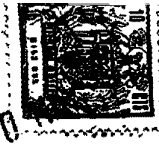
Otros agentes de extensión adecuados para  
 las resinas de ácido policarboxílico incluyen resinas  
 de hidrocarburos tales como las resinas de cumarona-in  
 deno, que son generalmente inertes y termoplásticas, y  
 resinas de petróleo diolefínico tales como las de estruc  
 tura esencialmente nafténica que son reaccionantes al ca  
 lor, p.ej., resinas de ciclopentadieno. La adición de re  
 sinas tales como esta puede también dar una resistencia  
 química mayor a la película resultante endurecida. Se  
 permiten también muchos otros agentes de extensión resi  
 nosos y plastificadores de película de naturaleza con-  
 vencional, no obstante siempre que su concentración no  
 sea tal alta como para ocultar las peculiares caracte-  
 rísticas de migración eléctrica de la resina de ácido  
 policarboxílico de conducta de polielectrolito aniónico  
 en el baño de recubrimiento eléctrico y causar así el de  
 positado de una capa que es manifiestamente desigual y

**285112**



recubierta más intensamente en los bordes y <sup>20</sup> rincones de un ánodo de simple hoja rectangular que en sus caras inversas.

Ampliamente, las resinas de ácido policarboxílico útiles en la práctica de este invento son formadoras de película a la temperatura de depositado eléctrico del baño y son endurecibles en película libre de pegajosidad. Incluyen: aceites secantes acoplados, p.ej., aceites glicéridos acoplados de secantes o semi-secantes tales como aceites de girasol, alazor, perilla, 10 de semilla de cáñamo, de nueces, aceite de ricino deshidratado, de colza, de tomate, de sáballo, de maíz, de tung, de soja, oiticia, o análogos, siendo los enlaces dobles olefínicos en el aceite conjugados o no conjugados o una 15 mezcla, siendo el agente de enlace ácido olefínico acíclico o anhídrido, preferiblemente anhídrido maleico, pero también ácido crotónico, ácido citracónico, o anhídrido, ácido fumárico, o un aldehído olefínico acíclico o ester de un ester olefínico acíclico tal como la acroleína, 20 acetato de vinilo, maleato de metilo, etc., o incluso un ácido polibásico tal como succínico o ftálico, aceites glicéridos particularmente enlazados que se hacen reaccionar de nuevo con unos 2-25% de un monómero de vinilo polimerizable; ácidos grasos maleinizados no saturados; 25 ácidos de resina maleinizados, resinas alquídicas; p.ej., los productos de esterificación de un poliol con un ácido politosico, particularmente resinas alcídicas extendidas con aceite secante de glicéridos; polímeros de aceites secantes de hidrocarburos ácidos tales como los 30 obtenidos de copolímeros maleinizados de butadieno y di-



30

isobutileno; y polímeros y copolímeros acrílicos y de vi  
 nilo que tienen grupos de ácidos carboxílicos tales co-  
 mo los copolímeros de ácido metacrílico- metacrilato de  
 metilo- acrilato de butilo, los copolímeros de ácido acrí-  
 lico- acetato de vinilo, polímeros conteniendo ácido acrí-  
 lico y ácido acrílico sustituido por alcoholos bajos  
 ( $C_{1-4}$ ) es decir, los que tienen grupos carboxílicos apor-  
 tados por ácidos alfa, beta carboxílicos o residuos de  
 estos ácidos, etc.

10

El índice de acidez de la resina de ácido  
 policarboxílico para el aglomerante de pintura debería  
 ser por lo menos de 30 para una dispersión eficaz como  
 el polielectrolito, y puede ser tan alto como de unos 300  
 para la práctica de este invento. Usando resinas alquí-  
 dicas hemos encontrado que el mejor depositado eléctri-  
 co es de los que tienen un índice de acidez entre unos  
 60 y 200. El índice de acidez de las resinas sin conte-  
 nido apreciable de grupos anhídridos puede ser determi-  
 nado con KOH por el método standard ASTM 555-54. Si hay  
 presentes grupos apreciables anhídridos, el índice de aci-  
 dez puede ser determinado por reflujo de una muestra de  
 1,5-2 grs. de la parte de la resina durante una hora con  
 50 ml. de solución acuosa 0,5 N de KOH y de 25 ml. de pi-  
 ridina, volviendo entonces a valorar con solución 0,5 N  
 de HCl hasta un punto final de fenolftaleína.

15

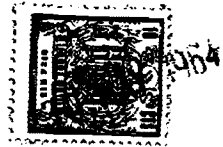
20

25

La resina preferida de ácido policarboxíli-  
 co para incorporación en la composición concentrada de  
 aglomerante de pintura es un aceite glicérido secante en-  
 lazado que ha reaccionado con unos 2-25%, sobre la base  
 del peso del aceite enlazado, de un monómero polimeriza-

30

55112



ble de vinilo tales como tolueno de vinilo, estireno,  
alfa metil-estireno, acrilonitrilo o análogos. La reac  
ción con el monómero de vinilo parece mejorar la pelícu  
la depositada haciendola convertirse en forma especial  
5 mente rápida de un material fluido disperso en una pelí  
cula inmóvil, adherente, no mojable (por agua) y resis  
tente al agua sobre el ánodo sumergido cuando por lo me  
nos unos 2% de monómero de vinilo ha reaccionado en acei  
te enlazado; la resistencia eléctrica del baño es desea  
10 blemente elevada cuando se usa esta resina también. Sin  
embargo, si más de alrededor de un 25% de monómero de vi  
nilo ha reaccionado así en aceite enlazado, la película  
tiende a coger burbujas de oxígeno y puede dar ocasional  
mente una apariencia burbujeante que es frecuentemente  
15 indeseable. El monómero de vinilo preferido por la eco  
nomía y eficacia en la práctica de este invento es tolu  
eno de vinilo, preferiblemente limitado al 15% máximo en  
peso del aceite enlazado. Cuando esta resina se extien  
de con resina fenólica no reaccionante al calor por la  
20 alta temperatura del procedimiento anteriormente descrito, es  
el más altamente preferido para la imprimación de metales  
por su dureza final.

En general, hemos encontrado que las resi  
nas de ácido policarboxílico más fuertemente ácidas para  
25 nuestras composiciones aglomerantes, p.ej., las que tie  
nen un índice de acidez sustancialmente por encima de 100,  
formarán buenas dispersiones de polielectrolito en nues  
tro procedimiento en un baño claramente bajo en pH. Así,  
por ejemplo, hemos operado en un baño con pH tan bajo co  
30 mo 5 con una resina aglomerante de ácido policarboxílico

285112



que tiene un índice de acidez de 177. Usando resinas y mezclas de ellas teniendo un índice de acidez sustancialmente bajo, p.ej., alrededor de 100 o por debajo, generalmente requiere un pH mínimo más alto, p.ej., 7-7,3, para asegurar la conducta de polielectrolito consistente en el baño cuando se trata con el compuesto amínico soluble en agua. Por consiguiente, el útil bajo pH del baño en nuestro procedimiento será una función de la clase y concentración del particular aglomerante de pintura a dispersar; estará comprendido ampliamente entre alrededor de 5 y 7,3, aunque debería reconocerse que la operación con un pH o límites de pH algo más alto dará un mayor margen de seguridad en el mantenimiento de la conducta de polielectrolito consistente. Añadiendo resina suplementaria que tiene un índice de acidez por debajo de unos 100, p.ej., una resina de aceite glicérido secante enlazado que ha reaccionado con un monómero de vinilo polimerizable y extendida con, por ejemplo, resina fenólica, hemos encontrado ventajoso controlar tal adición suplementaria al baño para mantener el pH del baño entre unos 7 y 8,3.

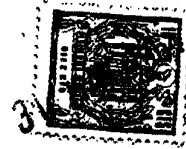
Los compuestos amínicos solubles en agua especialmente adecuados para la práctica de nuestro invento son solubles en agua a 20°C en la extensión de al menos alrededor del 1% en peso de solución e incluyen hidroxí aminas, poliaminas y monoaminas tales como: monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metiletanolamina, N-amino etil-etanolamina, N-metil-dietanolamina, monoisopropanolamina, di-isopropanolamina, tri-isopropanolamina, "poliglicol aminas" tal como



HO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>NH<sub>2</sub> , hidroxilamina, butanolamina, hexano  
lamina, metildietanolamina, octanolamina, y los produc-  
tos de la reacción de las mono- y poliaminas con óxidos  
de alcoholeno tal como los productos de la reacción de  
5 la etileno-diamina con óxido de etileno u óxido de pro-  
pileno, laurilamina con óxido de etileno, etc.; etileno-  
-diamina, dietileno-triamina, trietileno tetramina, hexa  
metileno tetramina, tetraetileno pentamina, propileno  
diamina, 1,3-diaminopropano, imino-bis-propilamina, y se  
10 mejantes; y aminas de mono-, di- y tri- alcoholos bajos  
(C<sub>1-8</sub>) tales como mono- di-, y trietilamina.

Hemos encontrado que las mejores películas  
son depositadas cuando alrededor del 30-60% del total de  
equivalentes amínicos presentes en el baño, tanto combi-  
15 nados como libres, son aportados por poliamina soluble en  
agua, y así preferimos operar de este modo. Preferible-  
mente, es dietileno triamina para mayor eficacia y econo-  
mía. La poliamina puede ser añadida al baño acompañada  
de una dosis de composición concentrada de aglomerante su-  
20 plementaria o bien separadamente.

Las hidroxí aminas, particularmente las que  
son de naturaleza alifática en los puntos de enlace hidro-  
xílico, tales como las alcanolaminas, son también muy úti-  
les para el tratamiento de las resinas de ácido policarbo-  
25 xílico para la dispersión y parecen tener algún deseable  
efecto solubilizador en agua de resinas por encima de su  
acción neutralizadora. Como cosa práctica el compuesto  
amínico soluble en agua, presente en el baño por encima  
de la cantidad necesaria para impartir una conducta de po-  
30 lielectrolito aniónico a la particular resina de ácido po-  
licarboxílico en el aglomerante, puede ser considerado ex



cesivo y es deseable, con tal de que el pH del baño no se haga tan alto que el baño absorba  $\text{CO}_2$  de la atmósfera, o de que la alta concentración amínica descienda la resistencia del baño por debajo de unos 500 ohmios-centímetro. En general, la proporción de amina usada puede estar entre unas 2 y 7 veces, y preferiblemente entre unas 3,5 y 5,5 veces, la mínima cantidad necesaria para impartir una conducta de polielectrolito aniónico a la particular resina aglomerante o mezcla de resinas en el baño. La resistencia específica del baño al ser formado debe estar ventajosamente comprendida entre unos 700 y 1000 ohmios-centímetros para depositar capas de unas 25 micras de espesor como capa de imprimación. Una más alta resistencia de baño da una película más fina y viceversa.

Para neutralizar parcialmente la resina ácida o la mezcla de resina se puede usar solo amoniaco pero es menos ventajoso en nuestro procedimiento por ser tan altamente volátil a las temperaturas de la operación, pequeñas adiciones del mismo pueden causar cambios relativamente grandes en el pH del baño, y los baños que lo usan tienden a tomar  $\text{CO}_2$  del aire fácilmente y así son susceptibles de cambios incontrolados en las características eléctricas. Por consiguiente, preferimos usar amoniaco solamente para ayudar a la dispersión de la resina en el baño acompañado de otros compuestos amínicos solubles en agua, y no usarlo con exclusión de otros compuestos amínicos solubles en agua.

Para complementar la resina de ácido policarboxílico en el baño cuando las operaciones continúan podemos añadir una composición concentrada de aglomerante



36

adicional (facultativamente pigmentada para actuar en lu-  
gar de pinturas sólidas) gradualmente, en forma continua  
o por incrementos. Para facilidad de dispersión y mane-  
jo preferimos añadir tal resina suplementaria en la for-  
5 ma de una dispersión acuosa concentrada conteniendo, so-  
bre una base libre de pigmento y aparejo, alrededor de  
50-95% en peso de resina de ácido policarboxílico (direc-  
to o extendido) que tiene un peso equivalente eléctrico  
entre unos 1.000 y 20.000 y un índice de acidez entre unos  
10 30 y 300, alrededor de 1-10% de compuesto amínico soluble  
en agua basado en el peso de dicha resina de ácido poli-  
carboxílico, y el resto de agua.

Mientras que se puede usar concentraciones  
de resinas dispersas por debajo de alrededor del 50% en  
15 tal concentrado de aglomerante, esto implica el manejo de  
agua adicional lo que no es deseable económicamente. En  
concentraciones de resinas dispersas sustancialmente por  
encima de alrededor del 90% la dispersión llega a hacer-  
se crecientemente difícil de manejar, incluso en calien-  
te, y por encima de unos 95% de concentración de resina  
20 la dispersión es especialmente refractaria al manejo. La  
composición concentrada de aglomerante está compuesta de  
una pequeña cantidad de compuesto amínico soluble en agua  
para ayudar a la dispersión de la resina en el baño.  
25 Ventajosamente, si se desea, la resina suplementaria pue-  
de estar compuesta con el suficiente compuesto amínico  
soluble en agua para mantener el pH del baño sustancial-  
mente constante, más pigmento y aparejo para reemplazar  
al retirado del baño por los depositos de la operación  
30 y las pérdidas de manejo, manteniendo por tanto el volú-  
men y operación del baño de pintura constantes sustancial

285112



mente. El compuesto amínico en la composición concentra da de aglomerante también ayuda en la hidratación de cualquier grupo anhídrido que esté presente junto con el agua en dicha composición concentrada.

5 Debe quedar entendido que la forma del ánodo y su material de construcción pueden ser muy diversas para el presente procedimiento, p.ej., cable, placa, formas tubulares perforadas, planos inclinados, cajas perforadas, hoja continua, etc. El ánodo puede ser metal, papel húmedo tratado, u otra sustancia que sea electricamente  
10 conductora bajo las condiciones de la operación. El final endurecido de las capas puede ser forzado (equipo térmico) calentando en un horno tal como uno convencional abierto al aire a la presión ambiente; las capas pueden  
15 ser secadas por aire en la mayoría de los casos con un mayor tiempo hasta una dureza satisfactoria y carente de pegajosidad, pero el endurecido forzado es preferido por su rapidez y mejor capa final.

Para una verdadera operación práctica la corriente usada no está ventajosamente por encima de unos  
20 45 amperios por metro cuadrado de superficie anódica, sumergida en el baño de pintura, y es preferiblemente sustancialmente más baja. El aumento del voltaje a corriente constante es preferido en la operación, siendo elevado el voltaje a través del baño gradualmente desde cero  
25 o poco más hasta alrededor de 50-500 voltios. El uso de voltajes sustancialmente superiores puede causar la perforación eléctrica de las capas depositadas y puede dar excesiva liberación de oxígeno naciente en el ánodo. Alternativamente el voltaje puede ser mantenido sustancialmente  
30 constante en la operación y se permite la variación de

285112

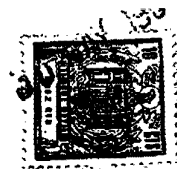


la corriente.

Una característica de la resina de ácido policarboxílico preferida como componente del aglomerante es el permitir escapar al oxígeno del mismo sin excesiva formación permanente de burbujas o de atrapado en la capa electrodepositada. Realmente, en las resinas que contienen aceite secante, una pequeña cantidad de oxígeno absorbido parece ayudar a dar un rápido y buen endurecido a la capa depositada al ser tratada después al horno, y se pueden omitir de la composición del vehículo los secantes metálicos convencionales, si se desea. Además, varios agentes convencionales de separación de oxígeno tales como mercaptobenzotiazol pueden ser añadidos al vehículo en el baño y reducir aún más cualquier problema de burbujas en una capa depositada.

El baño puede ser mantenido en un tanque eléctricamente conductor; tal tanque es cableado como cátodo; el ánodo objeto que debe ser recubierto es introducido en él. Se pasa una corriente continua del ánodo al cátodo desde un circuito externo. Alternativamente, el tanque puede ser no conductor y uno o más cátodos metálicos pueden ser colocados en el baño para establecer el circuito eléctrico a través del baño. La "deposición" de un recubrimiento puede medirse uniendo por remachado tres chapas delgadas de acero, por su parte superior, de forma que sus bases estén divergentes, usando entonces esto como un ánodo. Una buena "deposición" implica el recubrimiento de más de alrededor del 70% de las caras de la hoja central. Hemos sido capaces de conseguir por encima del 90% del pintado de las caras de la hoja central

285112

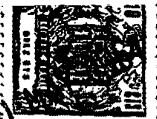


en muchos experimentos usando este procedimiento.

Al contrario de lo que se debería esperar por consideraciones teóricas, hemos encontrado que cuando el aglomerante resinoso de ácido policarboxílico en el baño está sustancialmente por debajo de alrededor de 1/2-1%, la capa depositada no es tan buena como con mayores concentraciones. Con aún menores concentraciones de resina en el baño la uniformidad, suavidad, adherencia, y el espesor de la capa se estropea muy rápidamente. Cuando la concentración de la dispersión de resina está sustancialmente por encima de unos 35,40% en peso, la viscosidad del baño puede llegar a ser tan alta que hay un "arrastre" de pintura cuando el cuerpo recubierto es retirado del baño, esto es, la pintura se adhiere y corre no uniformemente dando un depósito desigual. El límite superior de concentración debe entenderse que será hasta cierto grado una función de la particular resina en el baño a la temperatura de operación ( p.ej., alrededor de 15-50° generalmente) correlativa con su facilidad de dispersión o de disolución en agua, su peso equivalente eléctrico, y su velocidad específica de cambio de viscosidad con la concentración de la dispersión. El 35-40% representa un máximo en la práctica.

También, la viscosidad del baño es especialmente importante en operaciones en gran escala donde la energía eléctrica convertida en calor en el baño tiene un área relativamente pequeña por unidad de volumen de depósito del baño para disiparse. Por consiguiente, cuando la viscosidad se eleva, la eficacia de la transmisión de calor por dispositivos refrigeradores internos o externos al

285112



30

baño y por las paredes mismas del tanque decrece sustan-  
cialmente. El manejo del fluido en el baño y su drenaje  
de los artículos recubiertos cuando son retirados también  
son claramente inferiores cuando la viscosidad del baño  
5 aumenta grandemente sobre la del agua, es decir, más de  
unas 200 veces la del agua. El control del calor en el  
baño es importante dentro de una escala de temperaturas  
de aproximadamente 15<sup>o</sup> a 50<sup>o</sup>C. para impedir la genera-  
ción de materiales volátiles indeseables e incluso la in-  
10 estabilidad o indebida polimerización adicional de las  
dispersiones de pintura en algunos casos. Con una visco-  
sidad del baño no por encima de unas 30 veces la del agua  
el control térmico puede ser muy simple puesto que la efi-  
cacia de la transmisión de calor puede ser muy alta.

15 La proporción de compuesto amínico, parti-  
cularmente de hidroxilaminas en el baño, puede ser usa-  
da para manipular la viscosidad del baño, promoviendo ge-  
neralmente las mas altas proporciones una solubilización apa-  
rente de la resina y alguna reducción de la viscosidad.

20 Otros modos que podemos usar y hemos usado para ayudar  
a una aparente solubilización y un ajuste de la viscosi-  
dad es usando ventajosamente entre unos 0,1 y 10%, sobre  
la base del peso de resina de ácido policarboxílico en  
el baño, de un líquido orgánico no iónico compatible con  
25 la resina en la dispersión como un auxiliar solubilizan-  
te o, más exactamente, un modificador de dispersión.

Son típicos: naftas de petróleo, hidrocarburos especifi-  
camente alifáticos, nafténicos y aromáticos o mezclas de  
los mismos que tienen un punto de ebullición entre unos  
30 30<sup>o</sup>C y 240<sup>o</sup>C y preferiblemente entre unos 150<sup>o</sup>C y 200<sup>o</sup>C

285112



de tal manera que se volatilizarán de la película al hor-  
no o por otro endurecido tal como el endurecido por aire;  
aceite de pino, glicerina, alcoholes de óxidos de alco-  
hilos solubles en agua tales como 2-butoxi-butanol-1 y  
5 otros de este tipo, y éteres de mono-alcoholo de glico-  
les tales como el éter de mono-butilo de dietileno-gli-  
col. Estos derivados de óxidos de alcoholeno reducen adi-  
cionalmente la tensión superficial de las resinas y pare-  
cen ayudar a bajar la viscosidad de los baños que tienen  
10 un alto contenido en resinas. Su uso en una concentración  
sustancialmente por encima de alrededor de un 10% puede  
complicar el endurecido y afectar al control eléctrico del  
baño. Usualmente un 0,1-6% de resina base en el baño es  
adecuado para todos los propósitos, pero esta concentra-  
15 ción debería estar limitada de forma que no sea aparente  
ninguna fase definida de tal auxiliar solubilizador en el  
baño, con lo que habría riesgos de depósitos de capas no  
homogéneas.

Además de la adición gradual de aglomerante  
20 de resina de ácido policarboxílico concentrado en el baño  
para impedir que la acumulación de amina alcance un alto  
nivel (por encima de unos 8,4 con lo que la calidad de la  
capa sufre y se puede absorber  $CO_2$  del aire), podemos añ-  
dir al baño como exceso, ácidos polibásicos barreadores de  
25 aminas aproximándose a un peso molecular de alrededor de  
1.000 (o un peso molecular medio de 1.000 cuando se usa  
una mezcla de tales ácidos). Para obtener una especial-  
mente buena compatibilidad con la resina de ácido poli-  
carboxílico preferimos usar barreadores de ácidos policar-  
30 boxílicos de peso molecular bajo que tienen peso molecu-

285112



lar entre alrededor de 500 y 800. Ventajosamente, estos ácidos de barrido son polímeros de ácidos polienuclícos que tienen 12-44 átomos de carbono, más adecuadamente los llamados ácidos "dímeros" que son predominantemente el dímero de ácidos grasos monoinsaturados  $C_{18}$ , etc., principalmente linoleico con algun trímero presente. Estos forman jabones fácilmente con poliaminas a temperaturas por debajo de unos 75°C y por depositado conjunto con la capa y el endurecido puede proporcionar una políamida en la capa resultante que puede mejorar la resistencia a la corrosión de la película.

Generalmente tales útiles ácidos de barrido incluyen los dímeros del linolenico, oleico, sórbico, palmitoleico, humocérico, eicosínico, y sus mezclas. Además, pueden ser usados los ácidos succínico, pirotartárico, málico, tartárico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, y sebácico, y los no saturados tales como los fumárico, maleico, ftálico, y sórbico, varios otros, p.ejemplo, cítrico, piromelítico, ubítico y polímeros y copolímeros que contienen ácidos acrílico y metacrílico que exhiben una múltiple funcionalidad de ácidos carboxílicos. Los ácidos por encima de  $C_{11}$ , p.ej.,  $C_{12-44}$ , parecen dar las mejores formaciones jabonosas para el depositado conjunto con las resinas de ácido polícarboxílico dispersas en el baño. Los que tienen constantes de disociación de su primer ión de hidrógeno en solución acuosa por debajo de alrededor de  $1,5 \times 10^{-5}$  parecen tener una reactividad suficientemente baja con poliaminas en contacto de dispersión prolongada a temperaturas por debajo de unos 50°C como para impedir la ami-



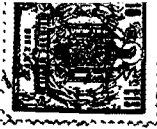
dización acelerada y la formación de sustancias de alto peso molecular que probablemente precipitarán en un tiempo corto de operación y se detraen de la mejor operación del baño. Los polímeros de los ácidos secantes polienoi-  
5 cos tales como los llamados "dímeros" son de esta clase y son los más preferidos.

En el proceso de recubrimiento también podemos usar una operación electrodializante para eliminar el exceso de amina de la dispersión del baño alrededor del ánodo. El cambio de cationes del baño con las capas de resinas de cambio iónico tales como capas de la forma  
10 ácida de las resinas de cambio iónico de ácido carboxílico también puede ser usado para eliminar el exceso de compuesto amínico de la zona anódica.

En esencia, la operación electrodializante implica aislar el ánodo del cátodo para formar zonas anódica y catódica separadas por una membrana de diálisis que tiene un tamaño efectivo de poro entre alrededor de 20Å y 200Å ; cargándose la zona anódica con la dispersión de pintura acuosa diluida y la zona catódica con agua  
20 tal como agua ordinaria de grifo. Las membranas mismas son convencionales e incluyen celulosa regenerada (de viscosa), polímeros de cloruro de vinilo, varios materiales celulósicos permeables, y otras hojas de resinas sintéticas que se usan ordinariamente en la dialización y que son  
25 resistentes al agua a la temperatura de operación, o incluso placas cerámicas. Tales hojas pueden ser reforzadas interior o exteriormente para conseguir la deseada resistencia estructural.

30 En tal operación de electrodiálisis solo

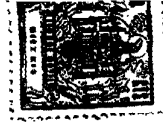
285112



los compuestos amínicos libres, productos de fracciona-  
miento de resina de bajos pesos moleculares y productos  
de electrólisis, y cationes inorgánicos dispersos migra-  
rán a través de la membrana en apreciable cantidad mien-  
tras que los depósitos de pintura en el ánodo cuando el  
5 circuito eléctrico se establece del ánodo al cátodo a tra-  
vés del baño en compartimentos. En tales operaciones es  
especialmente ventajoso mantener el compuesto amínico li-  
bre en la zona anódica a un nivel no sustancialmente por  
encima de alrededor del 2% en peso de la dispersión de  
10 recubrimiento en esa zona para obtener la mejor calidad  
de las capas depositadas.

Los ejemplos siguientes muestran formas en  
que el presente invento puede ser practicado, pero esto  
15 no debe ser interpretado como una limitación del invento.  
Todas las partes son partes en peso y todos los porcen-  
tajes son porcentajes en peso, excepto cuando se indique  
expresamente de otra manera.

En los ejemplos de baños de pinturas des-  
critos después, la resina en las dispersiones del baño  
20 muestra una conducta de polielectrolito aniónico porque  
el depositado de la resina en el ánodo es esencialmente  
directamente proporcional a la corriente continua que pa-  
sa a través del baño. El cociente de culombios de elec-  
tricidad por gramo de un particular aglomerante resinoso  
25 depositado es virtualmente independiente del voltaje en  
la escala operativa, (menor que una variación de alrede-  
dor de 5-10%) cuando se permite el paso de la corriente  
adicional usada para conducir las concentraciones varia-  
bles de compuesto amínico al cátodo, incluso cuando el  
30 máximo voltaje es doblado o triplicado en la escala ope-



rativa de 50-500 voltios. Además aparece que cuando el aglomerante resinoso polielectrolito recubre tenazmente sobre un pigmento u otra partícula en el baño, tal partícula asume las propiedades de migración al ánodo al igual que la misma resina de ácido policarboxílico

En algunos casos, como queda indicado expresamente en los ejemplos, la resina está aparentemente en solución acuosa en el baño; y en otros alguna de la resina parece estar dispersa en el baño en extrema fineza, siendo el máximo tamaño de partícula presente estimado en no más de unos 500 milimicras. En estos últimos casos, las dispersiones pueden clarificarse añadiendo compuesto amínico adicional al baño hasta disolver aparentemente la resina en una solución acuosa clara.

Las resinas de ácido policarboxílico en el baño parecen exhibir la propiedad de la migración eléctrica de los solutos aniónicos, pudiendo ser considerado el ión resina presente como  $\overline{R}(\text{COO})_{n-}$  teniendo n cargas negativas (donde "R" representa el núcleo de la resina y "COO" representa un radical carboxilo). Como ilustración los iones amínicos resultantes de la neutralización de la resina en el baño (en que la amina soluble en agua usada es, por ejemplo, una mono-amina primaria) pueden ser considerados como  $\overline{R}'\text{NH}_3^+$  en que "R'" representa el núcleo del compuesto amínico.

Las capas de pintura de los ejemplos se depositan sobre el ánodo mismo muy uniformemente y en una capa continua; el depositado termina con un voltaje particular a través del baño cuando el espesor de la capa,



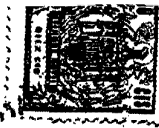
generalmente alrededor de las 12,7-75 micras, deposita en alrededor de 1-3 minutos y efectivamente aisla el ánodo, bloqueando por tanto prácticamente el paso ulterior de la corriente. Esto contrasta con la conducta de las emulsiones tal como el depositado del latex de caucho en las operaciones convencionales de electroforé<sup>s</sup>is.

El peso equivalente eléctrico de las resinas de ácido policarboxílico de los ejemplos está comprendido entre unos 1.000 y 2.000, y el índice de acidez de estas resinas está entre unos 30 y 300.

#### EJEMPLO I

Un aglomerante de pintura de aceite secante glicerido extendido copulado es obtenido por reacción en un tanque de agitación de 8.467 partes de aceite de linaza refinado por álcali y 2025 partes de anhídrido maleico (calentados juntos a 232,2°C durante unas tres horas hasta que resulta un Valor Acido de 80-90), refrigerando entonces esto a una temperatura intermedia de 157,2°C, añadiendo 1.789 partes de vinil-tolueno conteniendo 48 partes de peróxido de butilo dterciario y reaccionando a 218,3°C durante aproximadamente una hora. El compuesto de vinil-toluenado resultante es enfriado entonces a 157,2°C y se añaden 5.294 partes de resina fenólica soluble en aceite, termoplástica, no reaccionante al calor, se eleva la temperatura a 232,2°C y se mantiene la mezcla una hora. La resina fenólica es una resina sólida en terrones que tiene un punto de ablandamiento de 120-140°C, un peso específico de 1,03-1,05 a 20°C, y ha sido tratada para eliminar el exceso de fenol y los materiales de bajo peso mo

285112

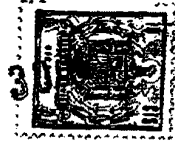


30

lecular. Es un producto de condensación de cantidades aproximadamente equimolares de butil-fenol paraterciario y de formaldehído. El peso equivalente eléctrico de la resina ácida resultante es alrededor de 1.640 y tiene un índice de acidez de 65.

El material es entonces enfriado a 93,3°C, y se toman 1.140 partes para formar una dispersión de pintura. A estas 1.140 partes se le añaden 100 partes de agua, luego 13,6 partes de trietilamina, se agita la mezcla durante unos pocos minutos, luego se añaden 74 partes más de agua y 92,5 partes de diisopropanol amina. Esta mezcla se reduce de nuevo con 1.825 partes de agua y 32,5 partes de triamina de dietileno mientras se continúa la agitación.

A esta dispersión de pintura se le añaden 50 partes de una mezcla de tratamiento de esencias minerales, un hidrocarburo líquido ligero con un peso API de 45-49,5, un peso específico a 15,6°C de 0,78-0,80, punto de inflamación (en recipiente abierto Cleveland) entre 37,8 y 46°C, de ensayo Doctor negativo y sin acidez, 12 partes de un agente humectante (el ester oléico de sarcosina, teniendo un máximo de 2% de ácidos grasos libres, un peso específico de 0,948, color en la escala de Gardner de 6, y un peso molecular de 340-350). Este material es compatible con la dispersión de pintura; ninguna fase definida de hidrocarburo resulta en este tiempo, incluso aunque una cantidad sustancial de hidrocarburo (predominantemente alifático) haya sido usada, ni después de una nueva adición del pigmento molido y la adición de agua extra para obtener el baño inicial de pintura.



Se obtiene un pigmento molido de 123 partes de aceite de linaza copulada con maleico y vinil-tolu enado de la misma forma que la resina mostrada arriba en este ejemplo (excepto que la resina de ácido policarboxílico resultante no se extiende con la resina fenólica), 8,4 partes de diisopropanolamina, 0,7 partes de un agente antiespuma (un glicol acetilénico diciterciario con substitución de metilo e isopropilo en los átomos de car bono terciarios), 233 partes de arcilla fina de caolín, 10 155 partes de dióxido de titanio pigmentario, 7,8 partes de cromato de plomo fino, 15,5 partes de óxido de hierro rojo fino, 16,9 partes de negro de humo, y 201 partes de agua. El pigmento molido resultante es mezclado entonces con la anterior dispersión de pintura y mezcla de trata- 15 miento para obtener una pintura concentrada. La pintura resultante se rebaja de nuevo con agua y la razón de una parte de la pintura resultante por 5 partes de agua para obtener un baño de pintura inicial para las operaciones de pintura eléctrica. El baño resultante tiene una con- 20 centración de sólidos de resinas (materia no volátil) de 7,24%. El total de los equivalentes amínicos usados en determinar el baño inicial es alrededor de 4,5 veces la mínima cantidad necesaria para mantener esta resina de ácido policarboxílico, una vez dispersada, en una condi- 25 ción de polielectrolito aniónico en el baño y alrededor de 1,25 veces la neutralización completa de la resina ácida con respecto a su Índice de acidez (determinado por el método de la piridina descrito anteriormente). El número de culombios de corriente continua utilizados para 30 el electrodepositado de un gramo de esta resina en un ánodo es virtualmente constante en 24, siendo la energía

285112

30 MAY 

eléctrica adicional, utilizada por encima de esta cantidad, preponderantemente para mover el material amínico en el baño. La resistencia específica del baño inicial es alrededor de 900 ohmios-centímetros.

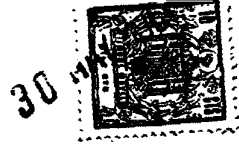
5 La sustitución de los sólidos de pintura se hace dispersando 1.140 partes de la misma clase de resina de ácido policarboxílico extendida con 100 partes de agua y 13,6 partes de trietilamina. A esto se añaden las esen  
10 cias minerales, el agente humectante, y el antedicho pigmento molido, todos de las mismas composiciones y en las mismas proporciones que las usadas para determinar la dispersión de pintura original para el baño.

La operación de pintura se conduce en un tanque metálico equipado con un agitador. El tanque es  
15 cableado como un cátodo, y una serie de paneles de hojas de acero delgadas tratadas por fosfato de 22,85 cm. de ancho por 26,64 cm de longitud sumergida son usados como ánodos para recubrimiento. El volumen del baño es de 2.500 c.c. Se pasa una corriente continua en el cá  
20 todo del tanque y un panel sumergido desde un circuito externo. La corriente eléctrica usada inicialmente es de alrededor de 21,52 amperios por metro cuadrado de superficie de panel sumergido, y se eleva hasta unos 37,66 cuando aumenta el pH del baño, p.ej., se usa una corrien  
25 te adicional para conducir la acumulación de amina en el baño. La temperatura del baño de pintura durante la operación es entre 35<sup>o</sup> y 37,8<sup>o</sup>C, y el tiempo de recubrimiento de un panel particular es de 53 segundos al ser sumergido, 74 segundos cuando está completamente sumergido, y  
30 53 segundos cuando está siendo retirado. El voltaje a



través del baño para un panel particular se aumenta des  
de cero hasta un máximo de 200 voltios durante la opera  
ción de recubrimiento de un panel particular para depo  
sitar una capa de aproximadamente 25,4 micras de espesor  
5 antes de que la resistencia eléctrica de la capa interrump  
pe virtualmente el depositado al máximo voltaje usado.  
Antes del tratado al horno, la capa de pintura electro  
depositada es resistente al agua, ligeramente pegajosa,  
y tenazmente adherente. Después de tratado al horno du  
10 rante 15-20 minutos a 176,7°C la capa se endurece para  
exhibir un recubrimiento durable, sin poros, excelente.

El pH inicial del baño es 8,1, y después  
de que 4 paneles han sido así recubiertos sube a 8,25.  
En este punto 25 partes de agua y 30 partes de los sól<sup>l</sup>i  
15 dos de sustitución de pintura en estado caliente (65,6°C)  
son facilmente dispersadas en el baño con agitación. El  
pH del baño disminuye hasta alrededor de 7,9 y la concen  
tración de sólidos de resina en el baño se eleva a apro  
ximadamente el original 7,24%. Las operaciones de elec  
20 tropintado se comienzan como antes con una ejecución si  
milar continuada para 4 paneles. En esta etapa el pH  
es 8,1; se realiza una nueva adición similar de sólidos  
de restitución de pintura y de agua, y el pH del baño lle  
ga a 7,7. Cuatro nuevos paneles son pintados con una eje  
25 cución similar continuada y el pH del baño se eleva a 8.  
Veintisiete partes de una solución amínica acuosa se añ  
den, estando hecha la solución amínica con una proporción  
de 86 partes de agua, 25 partes de triamina de dietileno,  
y 86 partes de diisopropanolamina, y el pH del baño se ele  
30 va a 8,25. Se añaden treinta partes de sólidos de resti-



tución de pintura y el pH del baño baja a 7,95. Las operaciones de pintado se reanudan entonces como antes con una buena ejecución similar continuada.

5

EJEMPLO 2

10

Una resina alquídica se obtiene calentando 948 partes de ácidos grasos de aceite de tall conteniendo 97,6% de ácidos grasos de aceite de tall, 1,2% de ácidos rosínicos y 1,2% de contenido no saponificable, teniendo un Índice de acidez de 197, Índice de saponificación de 198, y una I.V. de 128, y 155 partes de anhídrido maleico a 232,2°C durante una hora, enfriando la mezcla a 104,4°C, añadiendo 503 partes de pentaeritritol de grado técnico, 394 partes de anhídrido ftálico, y 30 partes de xilol (para disolvente llevando agua), refluyendo entonces la partida a 171,1°C con agua de la separación de reacción hasta que se alcanza un Índice de acidez de 102,6 en la resina resultante.

15

20

Ciento veinticinco partes de esta resina, 10 partes de agua, y 1,3 partes de trietilamina son convertidas en una dispersión acuosa concentrada de 91,7% de sólidos de resina mezclando durante 30 minutos. La dispersión concentrada (alrededor del 92% de sólidos de resina) se mezcla después con 31,8 partes de diisopropanolamina, 5,5 partes de triamina de dietileno y suficiente agua para rebajar la concentración de sólidos de resina (materia no volátil) al 5%. Resulta un barniz acuoso claro, aparentemente una solución, con un pH de 7,15. Se usa para una operación de electropintado.

25

30

La operación de pintado se conduce de forma

285112

30 MAY 

similar a la descrita en el Ejemplo I, pero con equipo más pequeño adaptando paneles de ánodo de chapa de acero delgada de 10,16 cm. de ancho por 8,89 cm. de longitud sumergida. La temperatura del baño es de 26,7°C, la cresta de voltaje de 100, el amperaje utilizado por m<sup>2</sup> de 26,9. La entrada eléctrica es de 108 culombios por gramo de recubrimiento aplicado. Antes del tratamiento al horno la capa de pintura electrodepositada sobre un panel es ligeramente pegajosa, resistente al agua, y tenazmente adherente. Después del tratamiento en horno durante 15-20 minutos a 176,7°C la capa se endurece (sin adición de secantes) para dar un excelente recubrimiento, sin poros y duradero.

La operación de pintado con este baño puede continuarse como en el Ejemplo I con la adición incremental de una dispersión de resina alquídica concentrada de este ejemplo al baño cuando el pH del baño tiende a elevarse hacia alrededor de 8,1. Alternativamente, el pH del baño puede ser mantenido sustancialmente constante por la adición continua de la dispersión de resina concentrada y del agua necesaria para mantener el volumen del baño, mas adición de compuesto amínico soluble en agua al baño con la dispersión de resina concentrada o periódicamente por él mismo. En tal operación el mínimo pH deseable en el baño es mantenido sin ir sustancialmente por debajo de alrededor de 6,5-7 para asegurar una conducta consistente de polielectrolito aniónico de la resina en el baño durante la operación de recubrimiento.

### EJEMPLO 3

Se obtiene una resina acrílica añadiendo len

285112



tamente una mezcla de 60 partes de butil-acrilato, 25 partes de estireno, 15 partes de ácido metacrílico, 1 parte de t-butil perbenzoato, y una parte de peróxido de benzoilo en 34,7 partes de 2-butoxi-etanol mantenido a 157,2-  
5 -160°C durante 2 1/2 horas y se mantiene durante una hora más a esta temperatura usando un reactor agitado equipado con un condensador de reflujo. La resina resultante es enfriada a 137,8°C y se hace reaccionar de nuevo por 1/2 hora a 154,4°C con 10 partes de amino metano de tri-hidro-  
10 xil-metilo para mejorar su solubilidad aparente en agua. La dispersión de resina resultante tiene un Índice de acidez de 57,6 y 75,6% de contenido en sólidos de resina y es aparentemente soluble en el baño de pintura anteriormente descrito.

15 Un concentrado de pintura blanca se obtiene mezclando 133 partes de la dispersión de resina anterior, 10 partes de mezcla de compuesto amínico soluble en agua (compuesto de 86 partes de diisopropanol-amina, 25 partes de triamina de dietileno, y 86 partes de agua), 30  
20 partes de un pigmento molido (compuesto de 16 partes de dióxido de titanio, 8 partes de arcilla fina de caolín, y 6 partes de la resina alquídica mostrada en el Ejemplo 2), y 47 partes de agua.

25 El baño para el recubrimiento eléctrico se prepara mezclando el concentrado de pintura blanca con 10 partes adicionales de la mezcla de compuesto amínico ( 86 partes de diisopropilamina, 25 partes de triamina de dietileno y 86 partes de agua) y 780 partes adicionales de agua para formar un litro de baño agitado teniendo un 12,8%  
30 de sólidos de resina y un pH de alrededor de 7,5.



Los ánodos usados son de 10,16 cm. de ancho x 8,89 cm. de longitud sumergida formados por paneles de chapa delgada de acero, y la operación de pintado se conduce en forma similar a la del Ejemplo 1. La temperatura del baño usada es de 26,7-35°C, el voltaje sube hasta 250 y el amperaje por metro cuadrado es de alrededor de 43,04 sobre un panel. Algunos de los paneles son secados por aire a temperatura ambiente y producen una buena capa, sin pegajosidad, en unas dos horas. El secado en horno de los otros paneles recubiertos durante 5-15 minutos a 176,7°C da unas buenas capas brillantes.

Cuando el pH del baño sube hacia los 8-8,3, la operación de pintado puede continuarse como la presentada en el Ejemplo 1 con la adición incremental del concentrado de pintura acrílica para reducir el pH del baño y mantenerlo entre unos 7 y 8,4, mientras que se mantiene también una concentración deseable de sólidos de resina y pigmento en el baño.

EJEMPLO 4

Se obtiene una resina extendida de aceite secante glicérico enlazado como la del ejemplo 1 excepto cuando se indique especialmente de otra manera en este ejemplo.

Se cubren electricamente paneles de ánodo de acero delgados en un baño acuoso de electrorecubrimiento usando partes alicuotas parcialmente neutralizadas de la resina dispersa al 5% de concentración de resina en el baño, siendo la neutralización a un pH de alrededor de 8, con el particular compuesto aminico soluble en agua indi

285112



5 cado. El tanque de inmersión es de metal y está cablea-  
do como cátodo. El ánodo es el panel que ha de ser recu-  
bierto. Las operaciones son realizadas con la temperatu-  
ra ambiente de unos 25°C. Se pasa corriente continua en  
10 tre los electrodos usando una corriente constante de unos  
21,5 amperios por metro cuadrado de superficie de ánodo  
sumergido, y el voltaje se eleva a un máximo de unos 50-  
-400 voltios en el procedimiento de depositado por resis-  
tencia eléctrica decreciente en la parte del circuito ex-  
terno al baño. El voltaje se eleva gradualmente sin pun-  
tos significativos de inflexión que pudieran indicar per-  
forado o imperfecciones en la capa que se aplica al áno-  
do.

15 Después de que cada ánodo ha sido recubier-  
to, en aproximadamente 1-3 minutos, se retira del baño,  
siendo soplado con aire el exceso de liquido adherido, en  
tonces el ánodo es cocido durante 10-15 minutos a unos  
193°C en un horno atmosférico. Antes del cocido al hor-  
no la capa electrodepositada es ligeramente pegajosa y te-  
20 nazmente adherente. Puede ser lavada con agua entonces  
sin ningun daño, si se desea; esto puede incluso mejorar  
la apariencia lisa después del endurecido. Después del co-  
cido al horno la capa endurecida resultante es tenaz, fle-  
xible y corrientemente brillante, de un espesor de alre-  
25 dedor de 25 micras, y sin pegajosidad, adherida fuertemen-  
te al panel metálico incluso bajo flexión, cortado o ras-  
cado. La capa es uniforme y lisa.

285112



Amina neutralizadora

Observaciones

Diisopropanolamina

Buena capa

Dietanolamina

" "

Etilendiamina

La capa de la mejor resistencia al ensayo por niebla de sal en esta serie.

Trietilamina

Capa muy brillante

Amoniaco

La resistencia de baño más difícil de controlar. El baño muestra tendencia a absorber CO<sub>2</sub> de la atmósfera cuando el pH se eleva.

10

\*Diisopropanolamina

Capa aceptable, no tan buena como las cuatro primeras.

\*La resina de ácido policarbóxico en este caso se obtiene como en el Ejemplo I excepto que no se usa tolueno de vinilo, y la resina de ácido policarboxílico no está extendida con la resina fenólica.

15

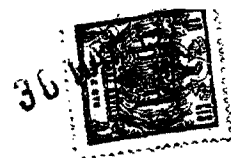
En operaciones comparables varios aglomerantes de recubrimiento, formadores de película, en forma de emulsión se aplican a los paneles por electroforésis de un baño al 5% de concentración de aglomerante. El poder de deposición es muy pobre; el recubrimiento no es uniforme y tiende a recubrir más espesamente en los bordes agudos que en el centro de los paneles. Las emulsiones son estabilizadas por jabones de isooctil-fenoxi-poliethoxietanol y sulfonato de dodecibenceno e incluyen butadieno-estireno, acetato de vinilo y emulsiones de aceites secantes vegetales. También, la operación de electroforésis no convierte estos formadores de película emulsificados en una película aislante; por tanto la capa no se crece en resistencia eléctrica, sino que se hace más y más espesa y permanece sin auto-detención porque es eléctricamente

20

25

30

285112



conductora en depósitos de capa delgada.

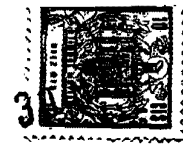
EJEMPLO 5

5 Una partida (I) de resina de aceites secantes glicéridos enlazados extendidos con resina fenólica se obtiene como en el Ejemplo 1 excepto que la resina fenólica es mezclada con el aceite enlazado de viniltolueno a 176,7°C durante una hora en vez de a 232,2°C. Otra  
10 partida (II) se obtiene como la presentada en el Ejemplo 1. Cada resina se convierte en una pintura y un baño de pintura en forma similar al baño inicial de pintura del Ejemplo 1, y cada uno de los baños resultantes se opera durante un periodo extendido.

15 Al final de su operación cada baño usado es dializado de la misma forma a través de un dializador externo utilizando una membrana de celulosa regenerada que tiene 48 Å de tamaño de poro. El análisis del material dializado del baño con la resina de la partida II no presenta ninguna sustancia fenólica, presentando por tanto una buena  
20 estabilidad de operación de la resina resultante (y que puede ser considerada químicamente ligada para nuestros propósitos), mientras que el material dializado del baño con las resinas de la partida I indica que aproximadamente el 10% de la resina fenólica no se deposita sobre los  
25 ánodos con la resina de ácido policarboxílico, sino que más bien se disocia y posiblemente se fragmenta en el baño de alguna forma y después emigra a través de la membrana de diálisis como material fenólico de bajo peso molecular.

30

285112



EJEMPLO 6

Una resina de aceite secante glicérido en lazado extendido se obtiene como la del Ejemplo I. Se transforma en un número de baños de electrorecubrimiento neutralizados por aminas y pigmentados similar al baño inicial de pintura del Ejemplo 1, excepto en que la cantidad de agua en cada baño resultante está controlada para dar un contenido variable de sólidos de resina en los baños, y las viscosidades del baño varían como se indica en la siguiente tabla dando los resultados del funcionamiento del recubrimiento. El máximo voltaje usado es de 150, la densidad de corriente de unos 21,52 amperios por metro cuadrado, y la operación de electrorecubrimiento se hace a la temperatura ambiente (alrededor de 25°C) sobre ánodos de acero delgados en la forma del Ejemplo 4. La viscosidad se mide por el viscosímetro de Brookfield usando una aguja del nº 1. Los paneles de ánodo recubiertos son secados al horno durante 10-15 minutos a 193°C.

	Sólidos de resina en baño %	Viscosidad Centipoises	Aprox. Coulombios por gram. de pintura depositada sobre ánodo	Observaciones
20	33	116	51	Brillante, uniforme, excelente acabado.
	30	54	52,7	"
25	20	20,8	52,3	"
	10	13,6	52,9	"
	5	Ligeramente mayor que el agua	57,2	"
30	2,5	"	62,2	(Ligero descascarilla do (empezando a aparecer desiguales))



	Sólidos de resina en baño %	Viscosidad Centipoises	Aprox. Cu-lombios por gram. de pintura depositada sobre ánodo	Observaciones
5	1,5	Ligeramente mayor que el agua	95	Todavía brillante, mostrando depósitos en líneas de corriente.
	1	"	115,38	La capa no es brillante y tiende a desescamarse un poco en el horno

10 La reducción de la concentración de resina todavía más produce un veteado y punteado de los acabados delgados nada satisfactorios cuando la concentración de resina va por debajo de  $\frac{1}{2}$ %; cuando los sólidos de resina están sustancialmente por encima de alrededor de 35%,  
15 la viscosidad del baño se eleva a una velocidad extremadamente rápida. Por encima de alrededor de 35-40% de concentración de resina en el baño, la alta viscosidad del baño causa un "arrastre" indeseable (espesor no uniforme) de la pintura cuando el ánodo es sacado del baño.

20 EJEMPLO 7

25 En esta operación el baño de pintura usado es como el inicialmente formado en el Ejemplo 1, excepto que la concentración de resina en el baño es del 5% y la concentración de esencias minerales es variada. La operación de recubrimiento eléctrico y de secado en horno se hace como en el Ejemplo 6.

285112



Nivel de disolventes  
de esencias minerales  
% sobre resina dispersa

Espesor de capa secada  
al horno      Micras

	0	22,9
5	0,6	25,4
	1,8	28
	3,0	30,5

Todos los recubrimientos son excelentes.

La eficacia eléctrica generalmente mejora con el aumento en nafta, pero en ningún momento es observable una fase de nafta definida. Un aumento general en el espesor de la capa se aprecia con el auxiliar adicional de líquido solubilizador no iónico (p.ej., modificador de dispersión).

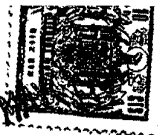
15

EJEMPLO 8

Una pintura se forma como la del baño inicial de pintura del Ejemplo 1, excepto que se ha añadido 50 partes de un ácido "dímero" (el producto de la polimerización de los ácidos monobásicos alifáticos no saturados C<sub>18</sub>, principalmente linoléico) que tiene alrededor de un 83% de un ácido dibásico C<sub>36</sub> de alrededor de 565 de peso molecular y de 1% como máximo de ácidos grasos C<sub>18</sub> que tienen un peso molecular de alrededor de 282, teniendo el ácido dímero un Índice de acidez de 188-196, un valor de saponificación de 192-198, un color en la escala Gardner de 8, y un equivalente de neutralización de 287-289. La pintura resultante es rebajada al 5% de concentración de sólidos de resina con agua y aplicada a ánodos como en el Ejemplo 4 sobre varios paneles metálicos a voltajes máxi-

30

285112



30

mos de 150-350, y entonces los paneles son secados al  
horno durante 15-20 minutos a 176,7°C hasta el endureci-  
do final. Estos baños de pintura operan durante aproxima-  
damente dos veces más tiempo que las similares que no  
5 tienen ácido barredor de amina antes de que la concentra-  
ción amínica aumente a un nivel pernicioso para la cali-  
dad de las capas depositadas. Las capas endurecidas de  
un espesor de unas 25,4 micras sobre paneles muestran  
una resistencia excelente a la corrosión con exposicio-  
10 nes tan largas como de 250 horas a las soluciones de clo-  
ruro sódico al 3% rociadas en una cámara mantenida a 32,2°C.,  
estando las capas rayadas con marcas de estrías en el me-  
tal base. Esta misma pintura parece resistir la polime-  
rización y las reacciones laterales bajo agitación a  
15 35-36,7°C durante periodos tan largos como 15 días. La  
polimerización y las reacciones laterales tienden a ele-  
var la resistencia eléctrica de la resina dispersa y a  
bajar el espesor permisible de la capa depositada a un  
particular voltaje máximo en la escala de 50-500 vol-  
20 tios.

EJEMPLO 9

Refiriendonos al dibujo, la zona anódica  
tiene paredes de plástico acrílico, 11, dirigiéndose ha-  
cia abajo al fondo, 12, el cual fondo está perforado co-  
25 nectando con la caja distribuidora, 13, para distribuir  
hacia arriba la pintura que fluye hacia y de la misma.  
Las paredes, 11, están perforadas como se indica con un  
gran número de grandes y pequeños agujeros para dar ac-  
ceso líquido a las membranas de diálisis, 17.

30 El ancho interior entre paredes, 11, es de

285112



1,901 cm; esta zona anódica es de 22,85 cm de ancha y la profundidad de la pintura en ella de 24,13 cm, como se representa por el nivel de pintura, 16. Las membranas de diálisis, 17, eran un par de hojas de celulosa de viscosa regenerada, de 0,01092 centímetros de espesor. El ánodo 14 es una pieza rectangular de 21,58 cm x 30,5 cm de material de chapa de acero fosfatizado sumergido para exponer 929 centímetros cuadrados de superficie al baño de pintura de la zona anódica. En cada borde vertical 0,635 cm del material de chapa está doblado en ángulo recto para darle estabilidad estructural como un ánodo.

Las zonas catódicas están construidas igual de miembros de plástico acrílico, 18, cada uno formando una cámara cuyas dimensiones interiores son 21,58 centímetros de ancho, 20,33 cm de alto, y 0,953 cm de espesor; los miembros, 18, cierran las membranas de diálisis 17 contra las partes no perforadas de las paredes 11 de la zona anódica. El cierre entre las dos cámaras catódicas y las paredes de la zona anódica, en efecto, tiene como junta la membrana 17; estas juntas están cerradas adicionalmente contra las pérdidas de agua con una grasa pesada y el conjunto está apretado contra el metal por unos tornillos no representados.

En cada zona catódica hay un cátodo pantalla de bronce 19, que cubre la pared de la cámara catódica fuera de las membranas 17. Agua fresca del grifo es introducida en cada cámara catódica por tubos de cobre 21, que descargan cerca del fondo de cada zona catódica y también sirven de conductores eléctricos que conducen a los cátodos pantalla de bronce. El agua saliente de los cá-

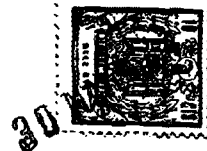


todos conteniendo compuesto amínico dializado es retira  
do de cada zona catódica por tubos de cobre 23. El con  
trol del agua que fluye hacia y de las zonas catódicas  
es mantenido por medios no representados. Los números  
5 24 del dibujo representan tubos de goma posicionados al  
azar colocados entre la pantalla y la membrana para apre  
tar la membrana contra el panel perforado 11.

La pintura es bombeada contínuamente por  
una bomba externa, no representada, a la caja distribui  
10 dora de pintura 13 y fluye hacia arriba a través de la  
zona anódica, vertiendo al nivel 16 por un vertedero, no  
representado, y fluyendo hacia la aspiración de la bomba  
para volver a recircular a la caja 13. Las zonas cató  
dicas operan virtualmente llenas en cualquier momento.

15 Una fuente de energía, no representada, su  
ministra corriente contínua desde el ánodo 14 a los cá-  
todos 19, y está regulada por una resistencia externa,  
no representada, para mantener esencialmente constante  
la corriente cuando un ánodo particular está siendo re  
20 cubierto. La corriente es conducida a la célula por el  
conductor de ánodo 15, conectado al ánodo de chapa 14,  
y sacada de la célula por los conductores de cátodo 22,  
unidos a los tubos de entrada de agua 21. Excepto cuan  
do se diga en contrario, el cuerpo del aparato está he  
25 cho de plástico acrílico claro y duro.

Durante el recubrimiento de un ánodo par  
ticular el voltaje se eleva a 150 voltios a través de la  
célula combinada de electrorecubrimiento y eléctrodiali  
sis. Las operaciones iniciales son a la temperatura am  
30 biente siendo el amperaje para un ánodo particular de



15,84- 21,52 amperios por metro cuadrado al comienzo de las operaciones de recubrimiento y aproximándose a 37,36 amperios por metro cuadrado cuando sube la temperatura, subiendo la conductancia de la célula cuando la temperatura se aproxima a 43,30C de la temperatura ambiente en la serie de operaciones.

Un particular ánodo 14 no pintado, es sumergido en la zona anódica, el voltaje es subido a 150, este ánodo es sacado de la zona anódica, el exceso de líquido adherido es soplado del ánodo recubierto con aire, y el ánodo recubierto es secado al horno durante 10-15 minutos a 193,30C. Antes del secado al horno la capa de pintura depositada electroforéticamente es ligeramente pegajosa y tenazmente adherente. Después del secado al horno la capa se endurece hasta ser una capa resistente, flexible, brillante de alrededor de 25,4 micras de espesor, sin pegajosidad y fuertemente adherida al metal aún bajo flexión. La capa sobre cada ánodo así recubierto y endurecido es suave, uniforme, y ostensiblemente sin defectos.

Cuando un ánodo es recubierto y retirado del baño, otro no pintado es colocado y recubierto de la misma manera. Después de que cinco ánodos son así recubiertos, se toman muestras del baño para revisar si hay sustancias amónicas libres ( p. ej., diisopropanolamina) y virtualmente no se encuentra ningún incremento en las muestras, puesto que los aumentos son dializados a través de las membranas 17, hacia las zonas catódicas y lavados la salida de los cátodos siendo eliminados a través de los tubos 23. Después de cada cinco paneles se

285112



añade pintura diluida adicional (5% de sólidos de resina) para formar el contenido de sólidos de resina en la dispersión del baño anódico hasta un 5%, puesto que hay un descenso de alrededor del 1% de tales sólidos por cada cinco paneles recubiertos. Noventa y siete paneles sucesivos son recubiertos en la serie de ensayos.

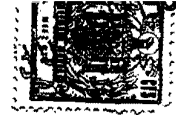
La pintura usada se obtiene como la utilizada para el baño inicial de pintura en el Ejemplo 1 excepto que en el baño la concentración de la dispersión usada es de un 5% en vez del 7,24% de sólidos de resina.

La solicitante renuncia a proteger en ésta Adición cualquier materia descrita y validamente reivindicada en la Patente principal.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en E.U.A. el 28 de Marzo de 1962, bajo el número 185.024; el 10 de Abril de 1962, nº 186.320; el 10 de Abril de 1962, nº 186.496, parcial; el 15 de Junio de 1962, nº 202.691, parcial; el 22 de Agosto de 1962, nº 218.575 y 7 de Enero de 1963, nº 249.812, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición en España, son los siguientes:



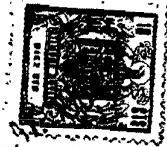
1.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea en un procedimiento para el recubrimiento electrolítico por deposito de pintura desde un baño acuoso que la contiene sobre un substrato de ánodo sumergido en el baño, caracterizadas por una o mas de las siguientes características:

a) la fracción de aglutinante que contiene una resina de ácido policarboxílico, presente en el baño, incluye partículas de un tamaño mayor que el tamaño de las partículas presentes cuando la fracción de aglutinante exhibe una solubilidad en agua aparente, y de un tamaño máximo de hasta 500 milimicras aproximadamente, exhibiendo dicho aglutinante un comportamiento de polielectrolito aniónico como lo indica el que se deposite sobre dicho ánodo esencialmente en proporción directa a la corriente eléctrica que está pasando a través de dicho baño,

b) el pH del baño se mantiene entre aproximadamente 5 y 7 o entre aproximadamente 8,2 y 8,3,

c) se añade a dicho baño una dispersión de reposición de concentrado de aglutinante que comprende, sobre una base exenta de pigmento y carga mineral, desde aproximadamente 50 hasta 60 o desde aproximadamente 80 hasta 95% en peso de resina de ácido policarboxílico con un equivalente eléctrico comprendido entre aproximadamente 1.000 y aproximadamente 20.000 y un índice de acidez comprendido entre 30 y 300, de 1% a 10% de compuestos aminados solubles en agua basados en el peso de dicho ácido policarboxílico, y el resto de agua.

2.- Mejoras según el punto 1, caracterizadas porque, a medida que continúan las operaciones de recubrimiento, dicha resina de ácido policarboxílico se empobrece en el baño, una reserva de compuesto amínico se



acumula en el baño, y una cantidad suplementaria de dicha resina se añade al baño gradualmente, siendo suficiente dicha cantidad complementaria para mantener el pH del baño por debajo de 8,4 aproximadamente.

5                   3.- Mejoras según el punto 2 caracteriza da porque la resina suplementaria tiene la forma de una dispersión acuosa concentrada que contiene una concentración aproximada de resina de 50 a 95% en peso y aproximadamente 1 a 10% de compuesto amínico soluble en agua  
10 basado en el peso de dicha resina y el pH del baño se mantiene entre 5 y 8,3 aproximadamente.

                  4.- Mejoras según el punto 3 caracterizadas porque el índice de acidez de la resina está por debajo de 100 aproximadamente y el pH del baño se mantiene entre 7 y 8,3 aproximadamente.  
15

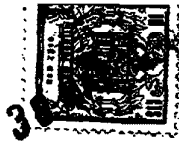
                  5.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 4 caracterizadas porque por lo menos una parte de dicha resina de ácido policarboxílico de dicho baño es neutralizada con amoníaco y/o un compuesto amínico soluble en agua.  
20

                  6.- Mejoras según el punto 5, caracterizadas porque por lo menos parte de dicho compuesto amínico soluble en agua es una hidróxi amina.

                  7.- Mejoras según el punto 5, caracterizadas porque por lo menos una parte de dicho compuesto amínico soluble en agua es una monoamina.  
25

                  8.- Mejoras según el punto 5, caracterizadas porque por lo menos una parte de dicho compuesto amínico soluble en agua es una poliamina.

30                   9.- Mejoras según cualquiera de los pun-



tos anteriores caracterizadas porque dicha resina ácida comprende una resina de ácido policarboxílico modificada por aceite secante.

5 10.- Mejoras según el punto 9 caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico comprende un aceite secante de glicérido copulado reaccionado con aproximadamente 2 a 25% de un monómero polimerizable.

10 11.- Mejoras según el punto 9, caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico se extiende mezclándola con una resina de fenol-aldehído no reactiva al calor a una temperatura entre unos 200 y unos 260°C durante por lo menos unos 30 minutos.

15 12.- Mejoras según el punto 11, caracterizadas porque la mezcla de resinas contiene aproximadamente 5-50% de la resina extendedora fenólica y el resto consiste esencialmente en resina de ácido policarboxílico.

20 13.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 8, caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico comprende una resina alcídica que tiene un índice de acidez de 60-200.

25 14.- Mejoras según cualquiera de los puntos 1 a 8 caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico tiene grupos carboxilo contribuidos por un ácido carboxílico alfa, beta insaturado.

30 15.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores caracterizadas porque la concentración de dicha resina de ácido policarboxílico se establece y mantiene en dicho baño entre aproximadamente 1% y aproximadamente 35% en peso de dicho baño, simultánea y correla-

30  


tivamente la viscosidad del baño se limita a un valor que no es sustancialmente mayor de unas 200 veces la del agua a la misma temperatura y la temperatura del baño se mantiene entre unos 15 y unos 50°C.

5                    16.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas porque el baño contiene aproximadamente 0,1-10%, referido al peso de dicha resina de ácido policarboxílico en el baño, de un auxiliar solubilizante líquido orgánico no iónico para dicha resina, siendo la proporción de dicho líquido no iónico insuficiente para formar una fase distinta en dicho baño.

10                   17.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico tiene un peso equivalente eléctrico entre 1000 y 2000, aproximadamente.

15                   18.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores caracterizadas porque hay un exceso de grupos amino en solución en el baño por encima de los requeridos para mantener a dicha resina de ácido policarboxílico como dispersión de polielectrolito aniónico en dicho baño.

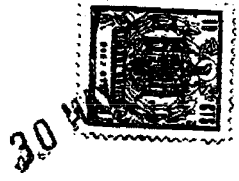
20                   19.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas porque se añade al baño suficiente ácido carboxílico polibásico de peso molecular inferior a 1000 aproximadamente para neutralizar por lo menos una parte de dicho exceso de grupos amino.

25                   20.- Mejoras según el punto 19, caracterizadas porque dicho ácido carboxílico polibásico de peso molecular inferior a 1000 aproximadamente es un polímero de un ácido polienólico que tiene de 12 a 44 átomos de

30

285112

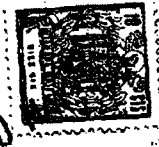
carbono.



21.- Mejoras según cualquiera de los puntos anteriores caracterizadas porque dicho cátodo está sumergido por lo menos en parte en un medio líquido acuoso eléctricamente conductor que está aislado de dicho baño por una membrana de diálisis permeable al agua y al compuesto amínico soluble en agua formando de este modo una zona anódica que contiene aglutinante para pintura y una zona catódica, siendo el compuesto amínico soluble en agua puesto en libertad en la zona anódica durante el depósito electrolítico de la resina sobre un ánodo que está en la zona anódica y siendo electrodializado a través de dicha membrana en dicha zona catódica, estableciéndose la concentración de dicho compuesto amínico soluble en agua en dicha zona anódica y manteniéndose, a un nivel que no está sustancialmente por encima de aproximadamente 2% en peso del aglutinante de resina dispersado en dicha zona anódica y retirándose la solución acuosa resultante que contiene compuesto amínico electrodializado de dicha zona catódica aislada.

22.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea en un procedimiento para preparar una composición concentrada de aglutinante para pintura de resina orgánica formadora de película mejorada destinada a su uso en un procedimiento mejorado de recubrimiento electrolítico según cualquiera de los puntos anteriores, caracterizadas porque comprende, referidos a una base de pigmento y libre de cargas minerales; combinar aproximadamente 50-95% en peso de resina de ácido policarboxílico que tiene un peso equivalente eléctrico en

285112



30

tre aproximadamente 1000 y aproximadamente 2000 y un índice de acidez de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 300; aproximadamente 1-10% de compuesto amínico soluble en agua referido al peso de dicha resina de ácido policarboxílico; y siendo el resto agua.

5

23.- Mejoras según el punto 22, caracterizadas porque el peso equivalente eléctrico de dichas resinas de ácido policarboxílico está entre aproximadamente 1000 y 2000.

10

24.- Mejoras según los puntos 22 ó 23, caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico comprende aceite secante de glicérido copulado.

15

25.- Mejoras según el punto 24, caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico comprende un aceite de glicérido secante copulado que ha reaccionado con aproximadamente 2-25% de un monómero vinílico polimerizable.

20

26.- Mejoras según el punto 24, caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico se extiende mezclándola con aproximadamente 5-50% de una resina de fenol-aldehído no reactiva al calor a una temperatura de entre unos 200º y unos 260ºC durante por lo menos 30 minutos aproximadamente.

25

27.- Mejoras según los puntos 22 ó 23, caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico comprende resina alcídica.

30

28.- Mejoras según los puntos 22 ó 23, caracterizadas porque dicha resina de ácido policarboxílico tiene grupos carboxilo contribuidos por un ácido carboxílico alfa, beta insaturado.

285112



29.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO  
DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 279.919".

Tal y como se ha descrito en la Memoria  
que antecede, representado en el dibujo que se acompaña  
y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cincuenta y cuatro  
hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

30 MAY. 1964

P. A.

Alberto de Elizaburu  
Por Poderes

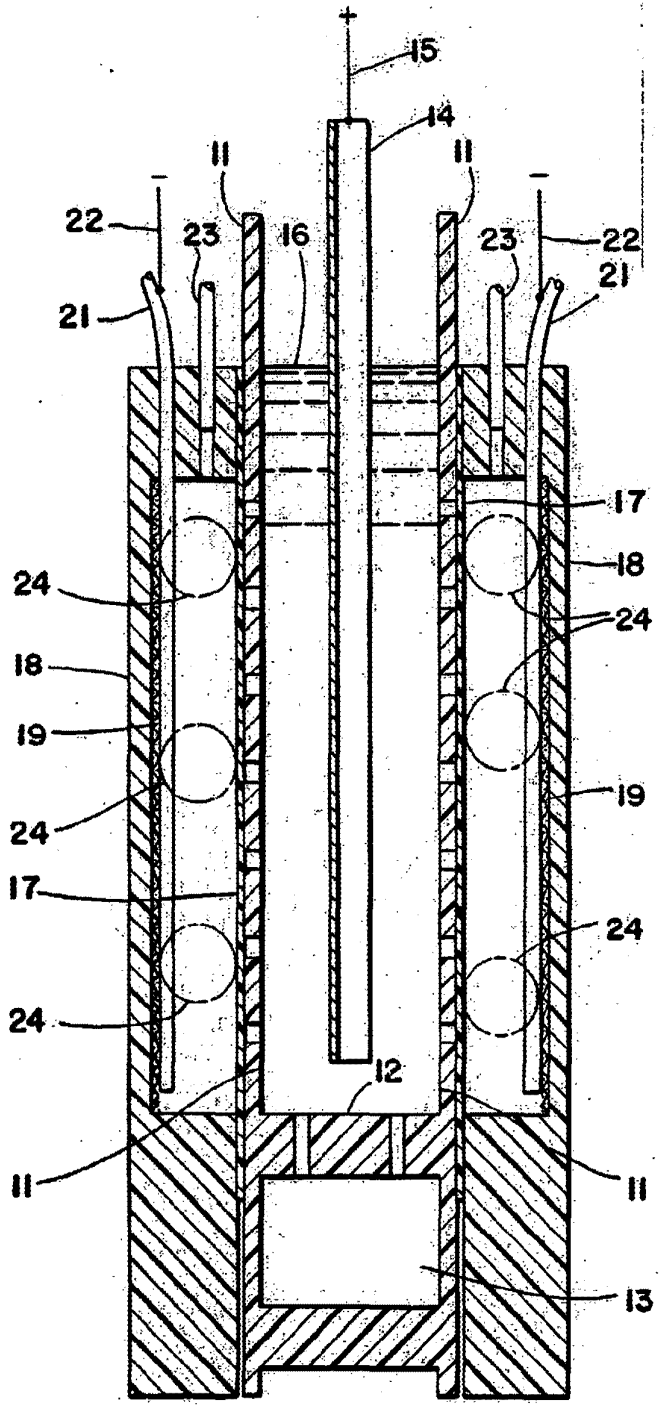
285112

E.F.G.-

- 54 -

DM-01

285112



Atorio de Elizabete  
Por Poder