

320585



320585

1º CERTIFICADO DE ADICION

A la Patente de Invención número 289.780,
Concedida el día 16 de Julio de 1.963, a
favor de GLASURIT WERKE M. WILKWLMMANN A.G.
residente en Am. Neumarkt, 30 HAMBURGO (ALE-
MANIA).-

Por: " MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL NUMERO 289.780, Concedida por:
UN PROCEDIMIENTO PA RA LA SEPARACION ELECTRO
FORETICA DE RESINAS ARTIFICIALES EN SUPERFICIES
METALICAS. - - - - -

Inventares: Gottfried Troger-Hiltrup-Wesfalen Wilhelmastr 6. Alema nia
Wilhelm von Straelborn- Hiltrup . Bahnst 74.-
los cuales ceden sus derechos a la entidad solicitante.-



MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente registro de Certificado de adición, primero de la Patente de Invención número 289.780, concierne como su enunciado indica, a unas mejoras introducidas en el objeto de la Patente básica, de acuerdo con la descripción detallada, que de las mismas se realiza, debiendo interpretarse siempre este concepto en su más amplio sentido y nunca en limitativo.

5.- En la solicitud de Patente principal, se describe y reivindica un procedimiento para la preparación por electroforesis de revestimientos, capas de pinturas o barnizados sobre superficies metálicas.

10.- El proceso consiste en someter a electrolisis una solución acuosa neutralizada con amoníaco o aminas, formada por agentes de revestimientos diluibles o solubles en agua, que además contienen una pequeña parte disolvente, orgánicos.

15.- Bajo los efectos de la corriente eléctrica, se efectúa electroforéticamente la precipitación de una resina sintética en forma de capa sobre el objeto metálico a revestir o barnizar, el cual es conectado como anodo y sumergido en la solución. Una vez terminada la electroforesis, el objeto metálico ya revestido es sometido a temperatura elevada, en un horno, con lo que la capa o película queda convenientemente endurecida.

20.- La solución en que se realiza la precipitación electroforética permanece a la temperatura ambiente.

25.- Sucesivas precipitaciones electroforéticas empobrecen lentamente el contenido en resina sintética de la solución. Simultáneamente crece la alcalinidad de la solución pues durante la electrolisis, según se ha podido compro-

30.-



320585

- bar, las aminas empleadas para la neutralización de la resina sintética se trasladan al cátodo, se descargan en él y permanecen en la solución. La creciente alcalinidad de la solución tiene por consecuencia un empeoramiento de
- 5.- lade la precipitación electroforética de la resina sintética sobre el anodo. Es decir, la solución empleada resulta después de un acierto tiempo inutilizable y ha de ser sustituida por otra nueva. Una regeneración de esta solución agotada se casi imposible, pues si se añade al depósito
- 10.- una solución de resina sintética neutralizada aumenta aún más el contenido en amina del baño, que ya debido al proceso electrolítico contiene amina libre. Por el contrario, la unión de amina libre existente en la solución agotada debe ser utilizada por la nueva solución de resina sintética
- 15.- añadida. Esto solo es posible añadiendo al baño una solución de resina sintética no neutralizada. Pero la adición de una solución de resina sintética, cuyos disolventes generales son orgánicos, produce un incremento de la proporción disolvente orgánicos en el baño, lo que a su vez ejerce
- 20.- una influencia negativa sobre la electroforesis, así no se cuida al mismo tiempo de añadir la agua para restablecer nuevamente el equilibrio destruido entre el agua y los disolventes orgánicos. Pero puesto que a la temperatura ambiente tan solo se evaporan cantidades insignificantes
- 25.- de agua y de disolventes, el volumen de líquido en el baño aumenta y la composición de la solución regenerada varía lentamente de tal modo que la calidad de la precipitación resulta finalmente insatisfactoria. No se puede pues, evitar una renovación total del baño. La desventaja que esta
- 30.- circunstancia representa es de la mayor importancia. Las



perdidas causadas por éste motivo son tan elevadas que pone en duda la aplicación industrial de la precipitación electroforética de resina sintética.

5.- Sorprendentemente se ha logrado eliminar todas estas desventajas efectuando la precipitación electroforética a temperaturas del baño superiores a la temperatura ambiente. Preferentemente se realiza la precipitación electroforéticas a temperaturas entre 40° y 60° G.

10.- Además ha podido comprobarse que una capa precipitada a tal temperatura tiene cualidades técnicas esenciales mejores que una producción según el conocido procedimiento a la temperatura ambiente. La capa precipitada tanto antes como después de su endurecimiento en el horno, resulta más regular; el tiempo de evaporación necesario antes del endurecimiento puede acortarse; la tendencia a formar burbujas durante el secado, "hervir", del revestimiento, se reduce.

15.- Se consignan además de éstas, otras ventajas decisivas que aseguran un considerable progreso técnico con el nuevo procedimiento en comparación con el hasta ahora conocido.

20.- Después de sacar el objeto tratado fuera del baño caliente, los disolventes que se encuentran en el revestimiento todavía húmedo y el agua que se evapora más rápidamente.

25.- Es posible regenerar el baño continuamente, lo que permite su utilización por tiempo ilimitado. Se evita así la periódica renovación total del baño agotado. Como se sabe, los agentes de revestimiento, sean diluidos o sean disueltos en agua, que pueden emplearse para la precipi-

30.-

320585



tacion electroforética, contienen además de resinas neutralizadas con amoniaco y/o aminas, disolventes organicos mezclables con agua. La regeneración del baño tiene lugar preparando una solución de una resina sintetica con disol -
5 ventos orgánicos.--Para ello, se emplean los mismos disolventes que se utilizatón originariamente para la preparación del baño.--De esta solución de una resina sintética que no ha sido neutralizada, ha de añadirse al baño tal cantidad que permita sustituir precisamente la cantidad de resina sintética precipitada en el ánodo. De este modo, el álcali-
10 bre producido es continuamente ligado y no da lugar ni aun empobrecimiento en la resina sintética, ni aun desplazamiento de la alcalinidad de la solución del baño.

La capa precipitada todavia humeda, que se
25 halla sobre el objeto savado del baño despues de terminar la electróferesis, contiene juntamente con la resina sintetica tambien disolvente y agua. La temperatura elevada del baño cuida de que solamente se evapore tal cantidad de liquido como sea necesario para compensar el exceso de
20 disolvente añadido junto con la solución de resina sintetica.-- Las perdidas de agua sufridas durante el proceso se compensan añadiendo agua independientemen - te de la adición de la solución de resinas sinteti - ca.-- La temperatura del baño se regula de tal modo, que
25 la cantidad de disolvente y agua añadidos corresponda a la cantidad de liquido que pierde el baño. La temperatura más favorable que se encuentra entre los 40º y 60º C. La temperatura correcta es aquella en que, no obstante la entrada de solución y agua, al nivel del liquido en el baño permanece
30 invariable. Si la temperatura es demasiado alta, se evapo -



ra mayor volumen del que entra y el nivel desciende.-
Al contrario, aumenta el nivel del liquido si la tempera-
tura es demasiado baja.- El control del nivel del liquido
en la pila es sencillo y sus alteraciones son inmedia -
5 tamente observables- La principal ventaja consiste en que
las pérdidas que el baño sufre son continuamente compen -
sadas de modo que la composición del mismo no se altera
y por tanto las condiciones para el proceso electrofó -
retico permanencen invariables.- De esta manera no hay
10 lugar a variaciones en el grosor de la tapa precipitada,
ni tampoco en la tensión de trabajo, en la intensidad
de la corriente, en la resistencia electrica de dicha
capa, en la cantidad de corriente, ni en la densidad de
corrientes.-

15 El baño puede con-
tener tambien pigmentos, sustancias de relleno, coloran-
tes de pigmentos, o metales pulverizados, aluminio, co -
bre, hierro, zinc, bien por separado o bien mezclados
entre sí.-Como se sabe estas sustancias se precipitan
20 junto con las resinas sintéticas en el anódo y pro -
ducen un revestimiento pigmentado.- Para reemplazar los
sinteticos precipitados basta que la solución de resina
sintetica añadida al baño esté convenientemente pigmen -
tada.-

25 En conformi -
dad con el invento debe prodederse de modo que a un
electrodo sumergido en el baño o las paredes interiores me-
tálicas de dicho baño sean conectadas como catodos a una
red de corriente continua.Como anodo se reconecta el objeto
30 a electroferitizar, despues de haberle sumergido en el baño.



La solución se mantiene a una temperatura superior a la ambiente, preferentemente entre 40° y 60° C.-La densidad de corriente se elige de modo que en el tiempo previsto se obtenga el grosor de la capa deseada

5 .-La magnitud de la corriente continua y la intensidad de corriente a emplear se deduce del tamaño de los electrodo de sustancias entre sí y del caracter del barniz a precipitar. Los ejemplos descritos a continuación deben aclarar el proceso descrito.-

10 Preparacion del barniz.- A.- Se prepara una solución de barniz diluida en agua, para la que no se solicita proteccion de patente, de la siguiente composicion:

Se mezclan:

85.0.parte en peso de una solución 70% en butilglícol de

15 una resina alquídica de ricino, deshidratada y de contenido medio de aceite, neutralizada con metilisopropanol animico y preparada a la manera conocida por esterificación mixta, con un contenido de aceite de 42% de anhídrico de ácido ftálico de un 38%, un índice de acidez de, aproximadamente 25 y un índice equivalente de

20 hidróxidos de unos 680, con

15, partes en peso de una solución acuosa de una resina melamínica con un contenido en cuerpos sólidos de aproximadamente 60%, que es obtenido en forma conocida mediante condensación de melamina conformadehído y metanol.-

25

Diluido ello con 200 partes en peso de agua se prepara una solución clara, cuyo valor p.H. queda comprendido entre 7 y 7,8.-

30 Preparación del barniz pigmentado B.- Una solución pigmentada de barniz diluida en agua, para cuya preparación

320585



no se reclama proteccion de patente, que se obtiene con auxilio de molinos a bolas con un tamaño, maximo de grado de pigmento de 15 micras, es de la siguiente composición:

- 68,5 partes en peso de dióxido titánico (tipo rutilo)
- 5 850,0 partes en peso de una solución de resina alquídica en bitilglicol con contenido en cuerpos sólidos de 70%. Se trata de una resina alquídica de ricino deshidratada de contenido medio de aceite de 42%, contenido de anhídrico de ácido ftálico de 38% un
- 10 índice de acidez entre 25 y 30 y un índice de hidroxidos entre 90 y 95, que es neutralizada con dietanolamina,
- 150,0 partes en peso de una solución acuosa de una resina de melamina, con un contenido en cuerpos sólidos aproximadamente 60%, que se obtiene en la forma conocida por condensación de melamina con formaldehído y metanol.-
- 15 2000,0 partes en peso de agua,
- El valor de pH. de la preparación diluida en agua
- 20 oscila entre 7,0 y 7,8.-

Ejemplo 19-En una pila de chapa de hierro de una superficie de 170/120 mm² y una altura de 180mm, se hacen 3.000 cm³ de la preparación de barniz y se elevan a una temperatura de 42,5°C. En esta solución se sumergen una tras

25 otra chapas hierro bien limpias y desengrasadas de 10/10 cm² de superficie, haciendolo de tal modo que la chapa siguiente no sea sumergida hasta despues de haber sido extraida del baño la anteriormente sumergida. Estas chapas son siempre conectadas como anodo a un fuente de corriente continua.

30 La pila metalica se conecta como cátodo. La diferencia de



potencial entre pila y chapa oscila entre 80 u 105 voltios.

La duración de la precipitación electroforética es para cada chapa de un minuto. Durante ese tiempo aumenta la tensión

hasta el valor final indicado, mientras la corriente, valiéndose

5.- de una resistencia variable intercalada en el circuito, es

mantenida a 1.250 miliamperios. Esta intensidad de corriente

corresponde para la superficie de chapa elegida de 200 cm²

a una densidad de corriente de 6, 25 miliamperios cm². Durante

el tiempo del experimento se forma un revestimiento de re-

10.- sina sintética sobre la chapa conectada como anodo. Después

de una ventilación suficiente las capas formadas se someten

al horno durante una hora a una temperatura de 135° C. Se ha

conseguido así un barnizado liso sobre la chapa cuya grosor

oscila entre 60 y 80 micras y cuyo peso es de aproximadamente

15.- 1,4 gramos.

Una serie de experimentos dura una hora. En este tiempo

son tratadas diez chapas. Para compensar la resina sinte-

tica consumida durante este tiempo así como las pérdidas de

liquido habidas, se añade continuamente y a una velocidad de

20.- 20,2 gramos por hora, una mezcla de:

18,8 partes en peso de la solución 70% de resina alquídica

en butilglicol empleada en la preparación del barniz

A, pero que aquí no contiene metilisopropanolamina, ni

está acutralizada y

25.- 1,4 partes en pqueso de la solución 60% de resina melamina

empleada en la preparación del barniz A.

Ademas, se añaden en una hora 48,5 cm³ de agua.

El nivel de liquido alcanza en la pila una altura de 15

cm. y no se altera si la temperatura del baño se amantiene

30.- exactamente a 42,5° C. Gracias a las cantidades de agua y de

320585



solucion de resinas sinteticas añadidas al baño permaneces la
composicion originaria del deposito practicamente constante.-
EJEMPLO 2º.- En una pila de vidrio de 170x120 mm² de superficie
y una altura de 180 mm. se echan 3.000 cm³ de la preparacion
5 del barniz B y se eleva a una temperatura de 43º C.- En esta
solucion se sumergen dos chapas de hierro de 10x10 cm² y se con-
nectan a una fuente de corriente continua.- Una chapa se conec-
ta como cátodo y la otra como anodo.- La diferencia de poten-
cial entre ambas chapas oscila entre 25 y 90 voltios.- La ten-
sion asciende, durante los 4 minutos que dura el experimento,
10 al valor final indicado, mientras la corriente es mantenida a
300 miliamperios mediante una resistencia variable intercala-
da en el circuito.- Esta corriente, para la mencionada super-
ficie de chapa de 200 cm², corresponde a una densidad de co-
rriente de 1,5 miliamperios/cm².- Durante el tiempo del expe-
rimento se realiza la precipitacion de la resina sintética
25 pigmentada sobre la chapa conectada como anodo.- Una vez ter-
minada la electroforesis la chapa con la capa precipitada se
saca del baño, se la sustituye por una segunda chapa de las
20 mismas dimensiones y se repite nuevamente la precipitacion
electroforetica.- El revestimiento puede repetirse con tantas
chapas como se desee, si se sumergen una tras otra y son cada
vez conectadas como anodo.- Despues de una ventilacion sufi-
ciente, la capa precipitada se somete al horno durante una
25 hora a 130º C.- Las chapas reciben asi un barnizado liso por
ambos lados que tiene un grosor en seco de 65 a 85 micras y
pesa 1, 54 gramos.-

Durante una serie de experimentos de una hora son trata-
das 10 chapas.- Para compensar la resina sintetica consumi-
30 da, asi como las perdidas de liquido habidas, se añaden al



baño a una velocidad de 21, 7 gramos por hora un barniz pigmentado de:

- 1,5 partes en peso de dióxido titánico (tipo rutilo)
- 18,8 partes en peso de la solución 70% de resina alquidica en butilglicol empleada en la preparación del barniz B. pero que aquí no constituye dictanolamina, ni está neutralizada y
- 5.- 1,4 partes en peso de la solución 60% de resina de melamina empleada en la preparación del barniz B. Además se añaden 48,5 cm³ de agua en una hora.
- 10.- El nivel del líquido alcanza en la pila 15 cm de altura y no se altera si se mantiene la temperatura del baño exactamente a 43° C. Gracias a las cantidades de agua y solución de resina sintética pigmentada añadiendo al depósito, se mantiene la composición original del baño, practicamente constante.
- 15.-

Descrita suficientemente la naturaleza de la Inven-
ción, se hace constar expresamente que cualquier modifica-
ción de detalle que se introduzca en la misma, se considerará
incluida dentro de esta protección, entanto que no altere o
20.- modifique esencialmente su finalidad caracteristicam.

N o t a

Por último, se declaran de novedad e invención las
siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 25.- 1ª.- Mejoras en el objeto de la Patente principal número 289.780, concedida por "Un procedimiento para la separación electroforética de resinas artificiales en superficies metálicas", caracterizadas esencialmente porque durante el proceso de preparación, aplicación de manos de pintura y barnizado sobre metales, por electrolisis de una solución acuo-
- 30.-



sa de barniz soluble en agua, se precipita electroforéticamente un revestimiento de resina sintética sobre el objeto de metal a revestir o barnizar, que es conectado como enodo, endureciéndose dicha chapa al horno después de terminada la electroforesis, convirtiéndose en un revestimiento, mano de pintura o barnizado utilizándose durante la electrolisis llevada a cabo sobre una solución acuosa de agentes de revestimiento, que sean diluibles en agua, especialmente de barnices contenidos a) un componente de resina sintética neutralizada con amoníaco y/ o aminas o debilmente alcalinizado en agua, con un índice superior a 10; b) una parte de disolvente orgánico y c) agua como medio de disolución, que se calienta a una temperatura superior a la ambiente, descargándose en el cátodo amoníaco o amina y permaneciendo en la solución y para compensar la resina sintética precipitada electroforéticamente durante la electrolisis y la pérdida de líquido sufrida, se añade al depósito con agua, una solución no neutralizada ni mezclada con amoníaco y/ o aminas, de los componentes de resina sintética mencionados en la fase a, en los disolventes orgánicos descritos en la b, con lo que la amina queda libre durante la electrolisis y el baño recobra permanentemente su composición original, y la temperatura del baño superior a la normal ambiente, se mantienen constantemente durante el proceso electrolítico, con lo que la altura del barniz en el baño no se altera.-

2º.- Mejoras en el objeto de la Patente principal número 289.780, concedida por " Un procedimiento para la separación electroforética de resinas artificiales en superficies metálicas", según la anterior reivindicación, caracterizado esencialmente porque la resina sintética utilizada es de poliacrilato o polimetacrilato soluble al agua; resina al-



quídica con un índice de acidez superior a 10 y preferentemen-
te inferior a 70; resina constituida por un producto de acumu-
lacion de acido dicarboñico de etilano y/ o su anhídrico tal co-
mo maleico sobre una resina alquídica y/ o sobre estereros conte-
5 niendo acidos grasos, no saturados, tal como aceites de linaza
o de madera.-

3º.- Mejoras en el objeto de la Patente principal numero
289.780, concedida por " Un procedimiento para la separacion
electroforetica de resinas artificiales en superficies metali-
10 cas", segun las anteriores reivindicaciones, carazterizadas
esencialmente porque la resina contiene ademas partes de otras
resinas de condensacion solubles en agua tal como resina a ba-
se de fenol - formaldehido, o de urea-formaldehido o melamina-
formaldehido.-

4º.- Mejoras en el objeto de la Patente principal numero
289.780, concedida por " Un procedimiento para la separacion
electroforetica de resinas artificiales en superficies metali-
cas", segun las anteriores reivindicaciones, caracterizada esen-
cialmente porque la solucion acuosa de agentes de revestimiento
15 diluibles o solubles en agua, contiene pigmentos inorganicos u
organicos, colorantes de pigmentos, sustancias de relleno y/ o
polvo metálico, tal como de aluminio, cobre, hierro y cinc.-

5º.- Mejores en el objeto de la Patente principal numero
289.780, concedida por " Un procedimiento para la separacion e
25 electroforetica de resinas artificiales en superficies metali-
cas", segun las anteriores reivindicaciones caracterizadas esen-
cialmente porque la solucion acuosa de agentes de revistimiento
solubles en agua , especialmente barnices , se calientan a
una temperatura preferentemente entre los 40 º y los 60º C.
30 a la que se efectua la electrolisis, estando calculada la tension

320585



entre electrodos durante la precipitacion, intensidad de corrientes constantes que pueden llegar hasta 220 voltios.-

5 6ª.- Mejoras en el objeto de la Patente principal numero 289.780 concedida por " Un procedimiento para la separacion electroforetica de resinas artificiales en superficies metali- cas " segun las anteriores reivindicaciones, caracterizada esen- cialmente porque el proceso de preparacion electroforetica de re- vestimiento, capas de pintura y barnizados, puede ser efectuada constante, cuando los objetos son laminas metalicas, cintas o 10 alambres conectadas como anodos, uno tras otro son conducidos ininterrumpidamente.-

15 7ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PATENTE principal numero 289.780, concedida por " Un procedimiento para la separacion electroforetica de resinas artificiales en superficies metali- cas" segun las anteriores reivindicaciones, caracterizado esen- cialmente porque los objetos destinados a revestimientos elec- troforeticos, son de metal y aleaciones metalicas previamente fos- fosfatadas, estando previsto que la capa de revestimiento de re- 20 sinas sintetica precipitada electroforeticamente, se endurece hasta convertirse en un revestimiento duro, de adhesion fija al objeto metalico, durante un tratamiento posterior al horno a temperaturas comprendidas entre los 80º y 220º C.

25 8ª.- MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUM. 289.780, CONCEDIDA POR " UN PROCEDIMIENTO PARA LA SE- PARACION ELECTROFORETICA DE RESINAS ARTIFICIALES EN SUPERFICIES METALICAS".-

Todo ello tal y como se representa y se describe en su nota y en la memoria que antecede.-

30 Consta la presenta memoria descriptiva de 14 hojas foliadas y mecanografiadas a una sola cara.- Madrid 10 diciembre de 1965.-