

331706



P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

que para España y sus posesiones, se solicita
por Glasurit Werke M. Winkelmann AG residente
en Hamburgo-Wandsbek (Alemania), Am Neumark 30
por:

METODO DE APLICACION DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS
POR ELECTROFORESIS Y ELECTRODEPOSICION.

Prioridad alemana G 45 617/22g de fecha 31 de
diciembre 1965.

Inventores Dr. Gottfried Troger, residente en
Hiltrup/Westfalia, Wilhelmstrasse 6 y Dr. Hel-
mut Noak, residente en Hiltrup-Westfalia, Lan-
ge Strasse 99. Los cuales ceden sus derechos de
inventiva a la sociedad solicitante.-

MEMORIA DESCRIPTIVA.



La presente invención se refiere a un método de aplicación de pinturas y recubrimientos para metales u otras materias eléctricamente conductoras, sumergidos en la cuba o en el recipiente de electroforesis conectando las piezas a pintar al polo positivo del circuito de corriente continua que forman así el polo ánodo y realizando la electrodeposición de recubrimientos de la pintura en la cuba sobre dichos metales o materias eléctricamente conductoras. En la cuba se utiliza pinturas a base de resinas neutralizadas o debilmente alcalinas disueltas en agua pudiendo ser estas resinas copolímeros que contienen compuestos acrílicos y productos de policondensación de alcoholes polivalentes e ácidos policarbónicos que contienen grupos carboxílicos y son modificados con ácidos de grasa saturados y/o insaturados.

La deposición mediante electroforesis de materias que forman películas sobre metales u otras piezas eléctricamente conductoras tiene muchas ventajas en comparación a los métodos clásicos como la aplicación por inmersión, a pistola o a brocha. Al sacar de la pieza del baño o de la cuba de electroforesis resultan recubrimientos depositados de un espesor igual sobre todos los lados. Es posible el control del espesor de la película mediante la selección adecuada de la intensidad de la corriente y del tiempo de la deposición.

El recubrimiento por electroforesis o electrodeposición depende de muchos factores entre los cuales junto a la electroforesis se trata también de electrolisis y de electroendosmosis. Al sintetizar de las materias a recubrir debe tenerse en cuenta estos factores.

Ya se ha propuesto la deposición de compuestos orgánicos como caucho, acetato polivinílico (PVA, clorido poli-



vinílico (PVC) poliacrilatos y compuestos de polietileno disueltos en agua. Para la electroforesis debe diluirse las dispersiones considerablemente lo que causa grandes dificultades tales como dispersiones diluidas que tienen limitada estabilidad al almacenarlas. Las dispersiones pueden separarse más rápidamente cuanto más sean disueltas.

Además se ha descrito la electrodeposición de resinas alquídicas en forma de soluciones acuosas neutralizadas mediante amoníaco o aminos por sí solo o en combinación con resinas de urea, resinas melamínicas o fenolicas.

Si la cuba o el recipiente de inmersión donde se efectúa la electroforesis ha trabajado algún tiempo tales combinaciones de resinas tienen la tendencia de depositarse con una velocidad inconstante que causa mala calidad de la película aplicada.

También se ha efectuado ensayos de depositar resinas acrílicas disueltas en agua. En ello se ha notado que la deposición de la resina sobre los cantos y ángulos y la penetración es insuficiente especialmente si se trata de piezas de estructura compleja con cavidades como por ejemplo carrocerías y puertas de coches. Además las soluciones acrílicas conocidas no son estables en las cubas de electroforesis. Esto tiene por consecuencia una deposición que resulta peor con el tiempo en que la cuba trabaja y los recubrimientos muestran superficies rudas y de mal aspecto. Estos factores dificultan el empleo técnico de las resinas acrílicas para electroforesis y electrodeposición.

Se ha logrado eliminar estas desventajas utilizando pinturas para recubrimientos a base de soluciones neutralizadas o debilmente alcalinas de copolímeros que contienen



compuestos acrílicos caracterizados por el contenido de so-
luciones acuosas que siguen y se componen de:

I.- Un polimero de la estructura de copolimeros que contienen:

- 5 a.- de 20 a 95 por 100 en peso lo menos de un ester del
ácido (metil) acrílico con un alcohol monovalente con
hasta 20 átomos carbónicos.
- 10 b.- de 5 a 20 por 100 en peso lo menos de un ácido carbó-
nico ambivalente, etilenicamente insaturado con hasta
6 átomos de carbón y/o lo menos de un semiester de tal
ácido ambivalente con un alcohol monovalente con has-
ta 10 átomos de carbón y si diera el caso contienen
adicionalmente por copolimerización hasta
- 15 c.- 75 por 100 en peso lo menos de otro comonomero monoe-
tilenicamente insaturado pero no mas que 5 por 100 en
peso de N-(oxialquil)- respectivamente N-(oxaalquil)
amidos del ácido (met) acrílico;

20 II.- De un producto de policondensación modificado por ácidos
de grasa saturados y/o insaturados de polialcoholes o -
ácidos policarbónicos tipo de resinas alquídicas y/o re-
sinas alquídicas maleinizadas y/o aceites y grasas malei-
nizados;

III.- De un producto de condensación tipo de los fenoplásticos
y/o aminoplasticos.

25 IV.- Amoniac y/o de un compuesto orgánico alcalino de nítro-
geno;

V.- agua que si diera el caso contiene hasta 10 por 100 en
peso de disolvente orgánico;

30 siendo obligatorio que el valor pH de la pintura es de 6,5 y
el ratio en peso del componente I al componente II de 90 % I:
10% II hasta de 5% I: 95% II y además el ratio en peso de la



suma de los componentes I + II al componente III es de 95%
(I + II): 5% hasta 70% (I + II) : 30% III.

Las cualidades necesarias tienen polimeros de la estructura de copolimerisatos (componente I) especialmente tales con el valor K de 15 a 40 (conforme a h. Fikentscher, Cellulosechemie, volumen 13, 1932, página 58-64). Lo siguiente se refiere a los componentes a hasta c:

5

a.- Como esteres pueden utilizarse preferiblemente el metilester del ácido metacrílico así como el etil-, n-propil, i-propil, n-butil, 1-butil, tert.-butil- y 2 etilhexilester del ácido acrílico. Además pueden utilizarse el 3-oxabutil- 3-oxaheptil, 3,6-dioxanonil y 3,6 dioxadecilester del ácido acrílico y metacrílico. Pueden utilizarse también mezclas de esteres.

10

b.- Como ácidos carbónicos pueden utilizarse preferiblemente el ácido acrílico y metacrílico. Además pueden utilizarse el ácido maleico, fumarico, itaconico, mesaconico y citrico. Como semiesteres pueden utilizarse por ejemplo los semiesteres del ácido maleico y fumarico con los alcoholes antes descritos en a. Pueden utilizarse también mezclas de ácidos carbónicos y/o semiesteres.

15

20

c.- Como otros comonomeros pueden utilizarse preferiblemente estireno así como oxialquilester del ácido (met) acrílico por ejemplo los 2-oxietil, 2-oxipropil y 4 oxibutilesteres. Además pueden utilizarse por ejemplo (met) acrilonitrilo, (met) acrílo amido, acetato vinílico, propianato vinílico, clorido vinilidénico, clorido vinílico, pyrrolidono N-vinílico y estirenos alquilizados o halogenizados. Además pueden utilizarse pequeñas cantidades relativamente de N-oxialquil respectivamente N-oxaalquil-amidos del

25

30



ácido (met) acrílico. Pueden utilizarse también mezclas de -
comonómeros.

5 La preparación de dichos polímeros a que no se refiere la idea de esta patente de invención pueden efectuarse con
forme a métodos conocidos. Métodos que pueden emplearse para
la preparación de dichos polímeros se ha descrito en "Metho-
den der organischen Chemie" (Houben-Weyl), volumen XIV/1, pá-
gina 1044 y las siguientes (capítulo 2) Stuttgart (1961).

10 Los productos modificados por ácidos de grasa (com-
ponente II) son resinas alquídicas y/o resinas alquídicas ma-
leinizadas y/o aceites maleinizados y grasas ya conocidas.

15 Resinas alquídicas son poliésteres que se componen
de alcoholes multivalentes como glicerina, pentaeritritol, -
trimetilolpropano o hexantriol con ácidos carbónicos hidroca-
romáticos o aromáticos, multivalentes saturados o alifáticos
insaturados, como ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido te-
reftalico, ácido hexaclorotetrahidroendometilenoftálico, ácido
sucinico, ácido cítrico, ácido aconico, ácido maleico y áci-
do fumarico.

20 Las resinas alquídicas generalmente se componen mo-
dificándolas con ácidos de grasa saturados y/o insaturados,
como por ejemplo ácido de linaza, ácido de ricino, ácido de
ricino deshidratado, ácido del aceite de nuez de coco, ácido
del aceite de cacahuete, ácidos del aceite de madera, ácidos
25 del aceite de oiticica o ácidos del aceite de siembra de al-
godón. También pueden insertarse colofonia y ácidos de colo-
fonia en la molécula de la resina alquídica. Las resinas al-
quídicas deben contener tantos grupos carboxílicos no esterifi-
cados que el índice de acidez es mayor de 10 y que ellas -
30 forman con los otros componentes I, III, IV y V una solución



mezclable con agua.

Pueden utilizarse también resinas alquídicas donde se ha sustituido parte de los polialcoholes por polictilenglicoles y las cuales se ha hecho mezclables con agua en tal manera.

Resinas alquídicas maleinizadas son aductos conocidos obtenidos en manera conocida por reacción de resinas alquídicas con ácido maleico, anhídrico del ácido maleico y/o ácido fumarico.

Aceites y grasas maleinizados son productos de adición del ácido maleico, anhídrico del ácido maleico o ácido fumarico con grasas y aceites semisecantes y secantes como aceite de linaza, de madera, de ricino dehidratado. Estos aductos se conoce generalmente con el título "aceite maleinizado" o "resinas maleinizadas".

Como componente III pueden utilizarse conocidos productos de condensación endurecibles y solubles al agua a temperatura ambiente del tipo de los fenoplastos y/o aminoplastos, los cuales se obtienen con procedimientos conocidos por reacción de formaldehído con fenoles o urea o melamina. Productos de condensación de urea y melaminformaldehído normalmente se eteriza con bajos alcoholes alifáticos.

Como componente IV pueden considerarse paralelo a amoniaco para la neutralización los mono- o poliaminos orgánicos primarios, secundarios, terciarios, alifáticos y solubles al agua, además mono-, di-, trialcanolaminos o alquilalcanolaminos mezclados. Como ejemplo son declarados: metilamino, etilamino, dietilamino, trietilamino, dietilentriamino, dipropilentriamino, mono-, di-, trietanolamino. Pueden utilizarse también compuestos de amonio cuaternarios de dichos



aminos.

Para mejorar la solubilidad de los componentes I hasta IV, pueden utilizarse disolventes orgánicos compatibles a los componentes I hasta IV por ejemplo alcoholes alifáticos y aromáticos, glicoles, poliglicoles, glicoleteres y poliglicoleteres. Los disolventes orgánicos pueden utilizarse hasta un contenido de 10 por 100 en peso del contenido de agua. Muchas veces pueden trabajarse sin disolvente. Se trabaja usando disolventes si ellos mejoran la solubilidad de los componentes I-IV en agua y la estabilidad de la pintura así como tienen buen efecto en la nivelación y en el espesor de la película.

A veces es ventajoso la añadidura de un 0,5 hasta 5 por 100 que se refiere a agua de disolventes orgánicos no mezclables con agua a la pintura en el baño de electroforesis como por ejemplo compuestos hidrocarbónicos alifáticos o aromáticos, alcoholes superiores, quetonos, ésteres o glicolésteres. Tal añadidura o aditivo mejora la igualación de la capa o del recubrimiento aplicado estabiliza el baño y eleva el espesor de la capa aplicada.

La combinación de los componentes puede efectuarse en cualquier sucesión a temperatura que depende de los componentes utilizados y la cual sea temperatura ambiente o poco superior y que sea no superior que 100° C. También es posible la producción de disoluciones acuosas concentradas con por ejemplo un contenido solido de resina de 60 por 100 y más las cuales son solubles al agua.

A la pintura en el baño de electroforesis pueden añadirse en conveniencia con el empleo añadiduras, de agentes auxiliares como agentes que mejoran la igualación de la capa aplicada o del recubrimiento y agentes estabilizadores.



Pinturas según el invento pueden pigmentarse y mezclarse con agentes extensivos y de relleno. El contenido de pigmentos o agentes de relleno no debe superar el 50 por 100 del contenido de resina.

5 Para la aplicación por electroforesis o electrodeposición se diluyen las pinturas según el invento con agua, hasta un contenido sólido que no supere un 40 por 100 y preferiblemente es entre un 4 hasta 20 por 100. El contenido de resina de la disolución acuosa de resina utiliza para la electrodeposición debe ser hasta un 37 por 100 preferiblemente, pero entre
10 3 hasta 20 por 100.

 Se efectúa la electrodeposición de recubrimientos de la pintura en la cuba o el recipiente de electroforesis conectando los electrodos sumergidos en la pintura de la cuba con los
15 polos del circuito de corriente continua. El artículo que se está tratando debe conectarse al polo negativo del circuito - formando así el polo ~~ánodo~~. Preferiblemente el lado interior de la cuba forma el polo cátodo. Se selecciona una intensidad de corriente que resulte un espesor de la película como se -
20 quiere durante un tiempo predeterminado. La altura del voltaje constante resulta de acuerdo con la naturaleza de la pintura y con la distancia y del tamaño de los electrodos.

 La pintura según el invento puede diluirse con agua. Ella es caracterizada por el hecho que la solución diluida y
25 continuamente removida o agitada sigue estando estable y no se separa. Por las pinturas según el invento, resultan recubrimientos electroforeticamente obtenidas extraordinariamente uniformes de buena resistencia a la corrosión que presenta ventajas en el caso de piezas de superficies complicadas. La
30 protección es perfecta sobre todos los lados y preferiblemente



en los cantos cortantes y la penetración de la película entre superficies unidas es sorprendentemente buena.

5 Recubrimientos, pintados y revestimientos con pinturas según el invento, se distinguen de las que contienen solamente resinas acrílicas o alquídicas o maleinizadas por una estabilidad mejorada y una adhesión a la pieza pintada y resistencia a la temperatura especialmente en el caso de un horneado a temperatura demasiado alta o en el caso de temperatura muy baja.

10 La componente I no se puede endurecer sola pero en combinación con II y III resulta una capa muy dura. Los recubrimientos por electrodeposición puede utilizarse como imprimación o como pintura de monocapa.

15 El proceso de horneado se realiza preferiblemente a una temperatura de 150° hasta 220° C durante 30 hasta 5 minutos.

Por ejemplos siguientes se explica el invento dentro de su esencialidad sin limitarle. Todas las porcentajes se refieren a por 100 en peso todas las partes en partes en peso.

Producto de copolimerización 1

20 Un copolimero que puede utilizarse como componente I con la estructura de producto de copolimerización se compone de los componentes siguientes:

- a₁) 70 por 100 del n-butilester del ácido acrílico.
- a₂) 10 por 100 del metilester del ácido metacrílico.
- 25 b) 20 por 100 del ácido acrílico.

Las letras a, b y c corresponden a las con que se ha fijado los componentes de reacción en la descripción. Los métodos de preparación del polimero conocidos no se reivindica. De este polimero se diluye 55 partes en n-butanol. Es una resina acrílica no endurecente.

30



Producto de copolimerización 2

Un polimero análogo al producto de copolimerización 1 se compone de los componentes:

- a) 70 por 100 del i-butilester del ácido acrílico.
 - 5 b) 15 por 100 del ácido acrílico.
 - c₁) 10 por 100 de estireno y
 - c₂) 5 por 100 del N-(2-oximetil) amido del ácido metacrílico.
- De esta resina acrílica no endurecente, se diluyen 55 partes en etanol.

10 Producto de copolimerización 3

Otro polimero análogo al producto de copolimerización 1 se compone de los siguientes componentes:

- a) 85 por 100 del n-butilester del ácido acrílico.
 - b) 10 por 100 del ácido acrílico.
 - 15 c) 5 por 100 N-(2-oximetil) -amido del ácido metacrílico.
- De esta resina acrílica no endurecente se diluyen 55 partes en etanol.

Producto de copolimerización 4

20 Un polimero análogo al producto de copolimerización 1 se compone de los componentes:

- a₁) 50 por 100 del 2-etilhexilester del ácido acrílico.
- a₂) 30 por 100 del metilester del ácido metacrílico.
- b) 10 por 100 del ácido acrílico y
- c) 10 por 100 del 4-oxibutilester del ácido acrílico

25 De esta resina acrílica no endurecente, se diluyen 55 partes en una mezcla de una parte de n-butanol y una parte de xilol

Ejemplo 1

A.- Se prepara una solución de 100 partes de un producto de adición, obtenido hirviendo 80 partes de aceite de madera con
30 20 partes de ácido fumarico durante hasta 6 horas a una tem-



peratura de 190° C, el cual tiene el índice de acidez de 170 neutralizandole con 21 partes de dimetiletanolamina en 132 partes de agua destilada.

5 B.- Con tricilindrico se prepara una pintura en que los pigmentos tienen una finura de 15 micras en manera conocida de la siguiente composición.

23,0 partes de dióxido de titanio (tipo rutilo)

2,5 partes de amarillo de óxido de hierro.

8,8 partes de rojo de óxido de hierro

10 6,6 partes de kieselgel (polvo de diatomeas)

2,8 partes de caolin (silicato)

438,2 partes de la solución de resina sintética preparada según el ejemplo 1 A.-

17,0 partes del producto de copolimerización 1.

15 21,2 partes de un metilólmelamin-metiléster diluido 60:40 en agua.

479,9 partes de agua destilada.

La pintura resultante tiene un contenido sólido de 24,0 por 100 y un contenido de pigmentos de 4,37 por 100.

20 C.- 1000 partes de la pintura según el proceso B se diluye con otras 2000 partes de agua destilada hasta un contenido sólido de 8 por 100 en un recipiente de hierro.

25 Mediante electrodo de vidrio se mide el valor pH 7,7 hasta 7,8. Un panel de hierro de 10 x 10 cm² conectado a una fuente de corriente continua, es sumergido en un recipiente donde el panel de hierro forma el ánodo y el recipiente de hierro el cátodo. La diferencia del potencial eléctrico es de 80 voltios. El tiempo del ensayo es de 2 minutos. Durante este tiempo un recubrimiento es aplicado sobre todos los lados del panel de hierro que forma el ánodo. Se enjuaga el re-

30



cubrimiento aplicado con agua destilada y después de un aireado suficiente se realiza el proceso de horneado durante 20 minutos a 170°C. Resultando un recubrimiento con superficie llana y resistente a rascadura que sirve como imprimación fundida para un pintado final que sigue. El espesor del recubrimien
5 to o de la película es casi 20 hasta 25 micras.

Ejemplo 2

Según el ejemplo 1 B se prepara una pintura de la siguiente composición:

- 10 116,0 partes de dióxido de titanio (tipo rutilo)
4,0 partes de negro marfil
320,0 partes de producto de copolimerización 2
190,0 partes de la solución de resina sintética preparada según el ejemplo 1A
15 180,0 partes de un metilolmelamin-metiléster diluido 60:40 en agua.
9,2 partes de trietilamino.
180,0 partes de agua demineralizada.

El contenido sólido es de 48 por 100, el contenido de pigmento 12 por 100.

Habiendo diluido la pintura preparada según el ejemplo 1 C con 2000 partes de agua se deposita y es aplicada mediante electroforesis. La tensión durante la deposición es de 60 voltios, el tiempo del ensayo es de 2 minutos. Resultando
25 una película y un recubrimiento después del horneado a 170°C durante 20 minutos de una superficie llana y resistente a rascadura con espesor de la capa desde 25 hasta 30 micras.

Ejemplo 3

A.- Se diluye 100 partes de una resina maleinizada con índice de acidez de 165 preparada como en general de 85 partes
30



de la realización de un enjuague con agua demineralizada del recubrimiento depositado y de un horneado de 20 minutos a una temperatura de 180°C resulta un pintado de monocapa duro y resistente a rascadura.

5 Descrita suficientemente la naturaleza de la Patente, se hace constar expresamente que cualquier modificación de detalle que se introduzca en la misma, se considerara incluido dentro de esta protección, en tanto que no altere o modifique esencialmente su finalidad característica.

10 - - - - - N O T A - - - - -

 Por último se declaran de novedad en España, y propia invención las siguientes:

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

15 1.-Metodo de aplicación de pinturas y recubrimientos por electroforesis y electrodeposición, caracterizado esencialmente porque las materias conductoras son sumergidos en una cuba o en un recipiente de electrodeposición, conectando las piezas a pintar al polo anodo de un potencial electrico y aplicándose recubrimientos mediante electroforesis de la pintura en el recipiente
20 sobre dichos metales u otras materias electricamente conductoras, siendo los recubrimientos y pinturas a base de soluciones acuosas de copolimeros que contienen compuestos acrílicos neutralizados o debilmente alcalinos, aplicándose soluciones acuosas que se componen de; I.- Un polimero de la estructura de copolimerizatos los cuales son copolimerados con; a.- de 20 a 95
25 por 100 en peso en menos de un ester del ácido (met) acrílico con un alcohol monovalente que se compone de hasta 20 átomos carbónicos; b.- de 3 a 20 por 100 en peso en menos de un ácido carbónico mono- o ambivalente y etilenicamente insaturado que
30 se compone de 6 átomos carbónicos y/o en menos de un semister



de tal ácido carbónico ambivalente con un alcohol monovalente que se compone de hasta 10 átomos carbónicos, y dado el caso; c.-hasta 75 por 100 en peso en menos de otro comonomero monocetenicamente insaturado pero no mas que 5 por 100 en peso de un N-(oxialquil) respectivamente N-(oxaalquil) amido del ácido (met) acrílico; II.- un producto de policondensación modificado con ácidos de grasa saturados y/o insaturados que se componen de polialcoholes y poliácidos carbónicos tipo de las resinas alquídicas y/o de las resinas alquídicas maleinizadas y/o de los aceites y grasas maleinizados; III.- de un producto de condensación tipo de los fenoplastes y/o aminoplastes; IV de amoniaco y/o de un compuesto orgánico alcalino de nitrógeno; V. de agua que dado el caso contiene hasta 10 por 100 de disolvente orgánico; donde el valor pH de la pintura en menos es de casi 6,5 y donde la relación de la componente I a la componente II es de 90% I: 10% II hasta 5% I: 95% II y además la relación en peso de la suma de los componentes I + II a la componente III es de 95% (I + II): 5% III hasta 70% (I + II): 30% III.

20 2ª.-METODO DE APLICACION DE PINTURAS Y RECUBRIMIENTOS POR ELECTROFORESIS Y ELECTRODEPOSICION.

Todo ello tal y como se describe en el cuerpo de la memoria descriptiva, se reivindica en su nota y se representa a título de ejemplo en la adjunto hoja de planos.

25 Esta memoria descriptiva consta de dieciseis hojas foliadas y mecanografiadas a dos espacios y por una sola de sus caras.

Madrid, 28 de septiembre de 1.966