

32539

P.- 33.294

2035 Pat



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de REICHHOLD CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Iversstrasse 57, Hamburgo, República Federal Alemana, por:

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA PREPARACION DE PRODUCTOS PARA RECUBRIMIENTO DE SECADO EN ESTUFA A TEMPERATURA ELEVADA".

5 En la memoria de la patente británica 500.349 se describe un procedimiento para la fabricación de productos para recubrimiento acuosos, en el que los productos de reacción de ácidos grasos insaturados o de sus derivados con ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados o sus anhídri-

10 En la DAS 1.036.426 se describen barnices de estura, que consisten en productos de neutralización de este-



res ácidos, que se han preparado por reacción de ácidos carxílicos di- o poli-básicos o de sus mezclas con menos de la cantidad equivalente de alcoholes mono- y/o poli-valentes, y en que estan contenidas, como agentes de neutralización, aminas o mezclas de aminas.

5
10
15
20
25

Por la memoria de la patente británica 941.425 es conocido un producto para recubrimiento dispersado en agua, que contiene al menos dos compuestos resinosos, y uno de dichos compuestos resinosos se presenta como aducto o compuesto de adición neutralizado soluble en agua de ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados y/o de sus anhídridos con un aceite secante o semi-secante. El aducto consiste en 14 a 45% en peso del ácido o del anhídrido de ácido y aproximadamente 55 a 86% en peso del aceite. El producto de reacción se presenta suficientemente neutralizado. Este producto ha sido obtenido por neutralización, preparando una solución acuosa esencialmente clara a un valor de pH de 7,5 sin adición de disolventes orgánicos solubles en agua. El otro producto resinoso del producto para recubrimiento es un látex sintético en forma de un copolímero, que consiste en una diolefina conjugada y estireno, y en el que el copolímero está compuesto por 25 moles % a 66 moles % del componente diolefínico. El producto para recubrimiento puede contener además una resina de aminoplasto soluble en agua o una resina epoxídica soluble en agua.

30

En la memoria de la patente británica 972.169 se describe un procedimiento para el revestimiento electrofórico de metales con barnices a partir de un baño acuoso, siendo la parte predominante del vehículo formador de película una resina de poli(ácido carboxílico) sintética, que



posee un peso equivalente electroquímico de al menos 1000 y que está neutralizado al menos parcialmente con un compuesto ó unos compuestos amínicos solubles en agua. Las resinas sintéticas neutralizadas diluibles en agua descri-
5 tas en esta patente están previstas solamente para el procedimiento de aplicación electroforética. En la aplicación electroforética de este aglutinante o vehículo conocido precipita solamente sin embargo la resina sintética ácida sobre el cuerpo a revestir, ya que los componentes amínicos
10 no toman parte en el desplazamiento electroforético de la resina sintética precipitada sobre el ánodo. Por ello las películas precipitadas electroforéticamente según la memoria de la patente británica 972.169, después de ser retiradas del baño de electroforesis son secadas en estura sin
15 la amina presente en el baño de electroforesis como agente de neutralización.

En la memoria de la patente francesa 1.384.567 se describe un procedimiento para la fabricación de resinas alcídicas solubles en agua que no desprenden vapores desagradables y perjudiciales, y no contienen al secar en estufa ningún grupo carboxilo libre, en el cual se lleva a la forma soluble en agua a las resinas alcídicas ácidas por
20 adición de amino-alcoholes de la fórmula



significando en la fórmula: R hidrogeno, un grupo alcoholo inferior o un grupo hidroxialcoholo inferior, y R¹, un grupo hidroxialcoholo inferior.
30



Se ha encontrado ahora que se pueden obtener productos para recubrimiento diluibles en agua o solubles en agua considerablemente mejorados, especialmente con estabilidad muy alta de la solución acuosa, especialmente ya con un valor de pH inferior a 7 - también en ausencia de disolventes orgánicos que actúan como disolventes auxiliares -, que forman soluciones acuosas transparentes y estables si se prepara el producto para recubrimiento por secado en estufa a temperatura elevada, a base de combinaciones diluibles en agua que consisten en:

I) al menos una resina sintética plastificada o que actúa como plastificante, que contiene grupos ácidos, preferiblemente grupos carboxílicos fuertemente ácidos,

(II) al menos un compuesto de nitrógeno básico que posee grupos hidroxilo y eventualmente otros compuestos de nitrógeno básicos que forman jabones con las resinas sintéticas plastificadas o que actúan como plastificante,

(III) agua,

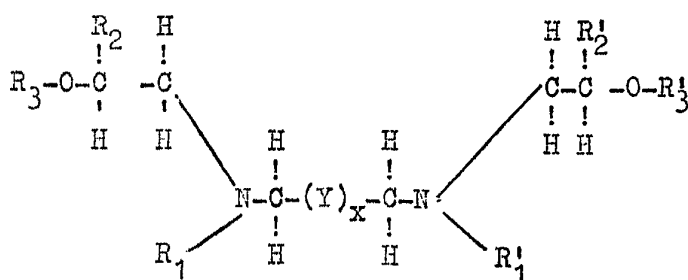
(IV) eventualmente disolventes orgánicos, ampliamente compatibles con los componentes resinosos e ilimitadamente o ampliamente miscibles con agua,

V) eventualmente productos de condensación endurecibles solubles en agua, o al menos hidrófilos, que son preparados utilizando aldehídos, y que contienen generalmente grupos reactivos en caliente tales como resoles, preferiblemente resoles eterificados y/o aminoplastos.

VI) eventualmente pigmentos y/o materiales de carga, caracterizados porque en el producto para recubrimiento está contenido como componente II a l menos un compuesto según la fórmula general:

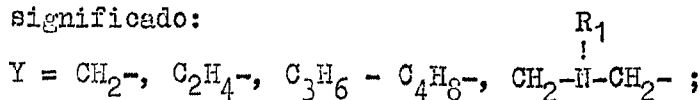


21 OCT

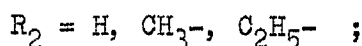
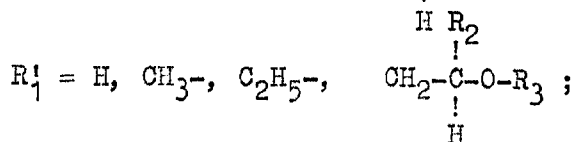
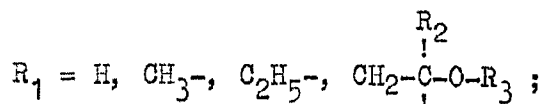


5

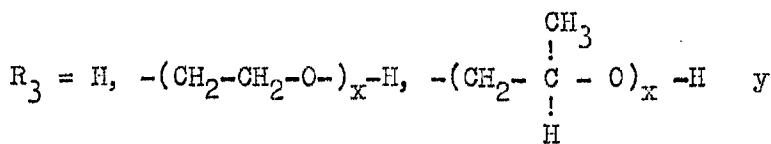
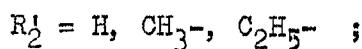
en la que los sustituyentes y símbolos tienen el siguiente significado:



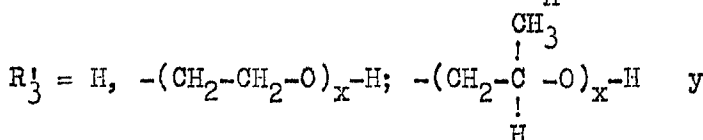
10



15



20



25

x es cero o un número entero entre 1 y 6, y estos compuestos están presentes como tales y/o en forma condensada con al menos uno de los componentes resinosos. Se prefieren las polihidroxi poliaminas según la fórmula general, que están caracterizadas por la sustitución total de los átomos de hidrógeno de las poliaminas por el radical 2-hidroxi propilo, especialmente las polihidroxi poliaminas obtenidas por reacción completa exhaustiva de dietilentriamina y dietilentriamina y dietilentetramina con óxido de propileno.

30



Como masas para recubrimiento diluibles en agua se han de entender los productos que son solubles y dispersables en agua, solos, o al menos al añadir una cantidad secundaria de un disolvente orgánico (componente IV) ilimitadamente o ampliamente miscible con agua, tal como por ejemplo mono- y di-eter del etilen glicol, o del dietilenglicol con alcoholes monovalentes inferiores tales como metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol; con monoeteres, esterificados con ácidos carboxílicos monobásicos inferiores, del etilenglicol, o del dietilenglicol con alcoholes monovalentes inferiores tales como metanol, etanol, por ejemplo acetato de metilglicol, acetato de etilglicol además diacetona alcohol, cetonas inferiores tales como acetona, metil etil cetona, metil isobutil cetona, y metoxi hexanona. Deben resultar preferiblemente soluciones coloidales.

Los productos para recubrimiento pigmentados y acuosos así fabricados muestran solo una tendencia a la deposición muy limitada, obteniéndose considerables ventajas en la utilización práctica de este producto para recubrimiento. Así, se pueden diluir infinitamente con agua los aglutinantes solubles en agua, neutralizados según el invento por debajo de pH 7, o sus mezclas. Además la regulación de las soluciones de aglutinante acuosas a un valor de pH inferior a 7, preferiblemente a un valor de pH igual a 6, ofrece la ventaja adicional de que se disminuye esencialmente la indeseable espumación del producto para recubrimiento acuoso, por ejemplo como baño de inmersión. Además los productos para recubrimiento según el invento, que consisten en combinaciones, por ejemplo de los componentes



I, II, III y V, consistiendo el componente V en resoles fenolicos y/o en resoles fenolicos preferiblemente esterificados, y VI, tienen la ventaja de endurecerse en un espacio de 20 a 30 minutos a temperaturas más bajas (por ejemplo de 160°C) que lo que es usual por lo demás, pudiéndose obtener sin embargo recubrimientos muy elásticos y altamente protectores contra la corrosión.

Siempre que los nuevos productos para recubrimiento sean secados en estufa a las altas temperaturas usuales, las películas secadas en estufa muestran mejores propiedades de protección contra la corrosión que los productos para recubrimiento hasta ahora usuales. Una nueva e importante ventaja de esta combinación consiste en que se pueden secar en estufa gruesas capas incluso con un calentamiento muy rápido, sin la pulverización frecuentemente onerosa del barniz.

En el producto para recubrimiento de secado en estufa se puede emplear como componente I al menos una resina sintética plastificada o que actúa como plastificante, que contiene grupos ácidos -preferiblemente grupos carboxilo fuertemente ácidos.

Como componente I son especialmente apropiados los aductos de ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados o de sus anhídridos, siempre que estos anhídridos sean capaces de formarse, tales como ácido malico, ácido fumárico, ácido mesaconico, ácido citraconico, ácido itaconico o sus anhídridos, entre los cuales al anhídrido de ácido maleico corresponde la primacía, con aceites vegetales insaturados semisecantes o secantes y/o con grasas animales insaturadas y/o ácidos resínicos y/o esterres de ácidos grasos



y/o esteres de ácidos resinicos de alcoholes polivalentes.

5 Como aceites secantes y/o semisecantes sirven por ejemplo grasas naturales vegetales y/o animales, tales como aceite de linaza, aceite de semilla de algodón, aceite de altramuz, aceite de maiz, aceite de colza, aceite de sésamo, aceite de pepitas de uvas, aceite de nuez, aceite de perilla, aceite de madera, aceite de oiticica, especialmente aceite de linaza, aceite de soja, aceite de adormidera, aceite de girasol, aceite de alazor, aceite de ricino deshidratado. También son utilizables grasas conjugadas o elaidinizadas mediante procedimientos catalíticos especialmente aceite de soja, aceite de alazor y aceite de linaza isomerizados.

10

15 Son además apropiados esteres de alcoholes polivalentes con ácidos grasos insaturados, tales como ácido linoleico, ácido oleico, ácido linolenico etc, preferiblemente mezclas de ácidos grasos, tal como se obtienen por saponificación de las grasas precedentemente citadas. Además son apropiados esteres de ácidos grasos técnicos insaturados con alcoholes polivalentes tales como aceite de tall, ácidos grasos tratados químicamente o ácidos grasos procedentes de aceites tratados químicamente, especialmente ácidos grasos de aceite de ricino deshidratado, o ácidos grasos conjugados y/o elaidinizados por procedimientos catalíticos o ácidos grasos de grasas conjugadas y/o elaidinizadas catalíticamente, especialmente ácidos grasos de aceites de soja, alazor y linaza isomerizados.

20

25

30 Como ácidos resinicos y/o ácidos resinicos parcialmente hidrogenados y/o esteres de ácidos resinicos con alcoholes polivalentes, son apropiados por ejemplo ácidos



resínicos insaturados, por ejemplo colofonia, resina de tall, o ácidos resínicos parcialmente hidrogenados, pero generalmente solo como mezclas con los citados ácidos grasos hasta aproximadamente 50%. Los ácidos grasos citados se pueden utilizar solos o en mezcla entre sí.

La formación de aducto se verificasegún los métodos conocidos por calentamiento, en los cuales las reacciones de Diels-Alder y la denominada adición sustituyente constituyen la reacción principal.

Como alcoholes polivalentes, tal como se citan en diversos lugares de este invento, sirven por ejemplo, solos o en mezcla, etilenglicol- di-, tri- o poli-etilen glicol, 1,2-propilen glicol, 1,3-propilen glicol, di- tri- o poli-propilen glicol, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 2,3-butilen glicol, neopentil glicol, trimetilol propano, pentaeritrita glicerina y similares, además polioles secundarios tales como 3-metil pentadiol-2,4, 3-metil heptanodiol-2,4, bisfenol-A hidrogenado, así como polioles obtenidos por reacción de óxido de propileno con glicerina, pentaeritrita, trimetilol propano, etilen glicol, propilen glicol y pentaeritrita. Los grupos hidroxilo de los polioles primarios o predominantemente primarios pueden estar completamente o parcialmente reaccionados con óxido de propileno. También se pueden utilizar productos de reacción, en los cuales se han formado productos de reacción polímeros o parcialmente polímeros, aunque se concede la preferencia a los monómeros.

Entre los alcoholes al menos predominantemente primarios se prefieren el trimetilol propano, la pentaeritrita y la glicerina.



En los aductos precedentemente citados de ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados o de sus anhídros la cantidad porcentual de los ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados o de sus anhídros empleados, es de 5 a 50% en peso, pero en cualquier caso la cantidad suficiente para que los aductos formados lleguen a ser diluibles con agua, después de la neutralización con el componente II y eventualmente con utilización conjunta del componente IV. Preferiblemente se utilizan cantidades de ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados o de sus anhídros tales que el índice de ácido de los aductos es superior a 300. En presencia de grupos anhídros se determina el índice de ácido de acuerdo con el siguiente método:

1,5 a 2 g de la resina son hervidos bajo reflujo durante una hora con 50 ml de lejía de potasa acuosa 0,5 N y 25 ml de piridina, y después son valorados por retroceso con HCl 0,5 N frente a fenolftaleína. La cantidad utilizable de ácidos dicarboxílicos alfa, beta-insaturados o de sus anhídros está limitada hacia arriba por el límite de gelificación.

Como componente II se emplean los compuestos de nitrógeno señalados, que contienen grupos hidroxilo. Eventualmente se pueden utilizar conjuntamente otros compuestos de nitrógeno básicos, por ejemplo:

Solas o en mezcla con solución acuosa de amoníaco o con bases de nitrógeno orgánicas fuertes, tales como tritilamina, dietilamina, trimetilamina, piperidina, morfina, etc., son especialmente muy apropiadas las alcoholaminas, tales como por ejemplo dimetiletanol-amina, dietanol-amina, trietanol-amina, etc. y además poliaminas, tales



como etilen-diamina, dietilen-triamina, trietilen-tetra-
mina; estas son empleadas generalmente solo en mezcla con
monoaminas. En la neutralización no es indispensablemente
necesario utilizar la cantidad teóricamente calculada de
5 agentes de neutralización, ya que la mayor parte de las
veces ya se obtiene con una cantidad mas pequeña suficien-
te solubilidad en agua. Se emplean conjuntamente de forma
preferible soluciones acuosas de amoniaco, bases de nitró-
geno orgánicas fuertes, volatiles y terciarias, tales co-
10 mo trietilamina y dimetil-etanol-amina. Se prefiere en gran
manera como componente II una combinación que consiste en
los compuestos de nitrógeno de la fórmula general y en so-
lución acuosa de amoniaco.

La combinación se elige de manera que la propor-
15 ción en aminas de acuerdo con la fórmula general comunica
al producto para recubrimiento secado en estufa propieda-
des óptimas de película. La cantidad de la amina de la
fórmula general depende de la cantidad y del índice de
ácido del componente I, de la cantidad y de la clase del
20 componente V eventualmente utilizado conjuntamente, y de
forma no insignificante de la constitución de la amina pro-
piamente dicha. Mediante la clase y la cantidad de la ami-
na de la fórmula general se influye sobre las propiedades
de la película, tales como dureza, elasticidad, estabilidad
25 en agua, protección contra la corrosión, etc. Una regla de
validez general para la cantidad de la amina a utilizar no
puede ser establecida. Debe ser determinada experimentalmen-
te según las propiedades deseadas de la película secada en
estufa. Se encontró sin embargo que la cantidad de la amina
30 empleada de la fórmula general debe ser dimensionada conve-



nientemente de manera que la proporción de los grupos carboxilo libres del componente III a los grupos hidroxilo libres de la amina de la fórmula general sea de 1:1 a 6:1 y preferiblemente de 2:1 a 4:1. Los valores de la proporción se calculan estequiometricamente a partir de las materias primas empleadas.

Ya que las bases de nitrógeno de la fórmula general constituyen productos relativamente caros, se sigue intentando sustituir a éstas por bases de nitrógeno mas baratas, siempre que esto parezca posible según la exigencia para el correspondiente producto para recubrimiento. Para esto es preciso preparar muestras previas del componente I ácido disponible con cantidades escalonadas de bases de nitrógeno, que consisten en una combinación de compuestos de la fórmula general y de otras bases de nitrógeno, preferiblemente amoniaco. A estas muestras previas se deben añadir también entonces los componentes III, IV, V y VI eventualmente previstos. Así, es posible sin ninguna dificultad determinar, para un determinado fin de utilización la combinación de bases de nitrógeno que actúa en cada caso de la manera mas favorable.

Ejemplos de productos de condensación de bajo peso molecular, hidrofílos y termoendurecibles apropiados son fenol-alcoholes y fenol-polialcoholes, es decir compuestos todavía de bajo peso molecular, obtenidos por condensación de fenoles mono-nucleares y/o polinucleares con aldehidos tales como formaldehido, acetaldehido, crotonaldehido, acroleina, benzaldehido, furfurool y similares, o compuestos que proporcionan formaldehido tales como para formaldehido, paraldehido, trioximetileno - el aldehido preferido es formaldehido o un compuesto que proporcione for-



maldehido - , que se obtienen de manera conocida en medio
alcalino. Como fenoles son apropiados fenol, y fenoles sus-
tituidos en la posición, orto, orto' y para, pero todavía
condensables con formaldehido tales como cresol y xilenol.
5 Son especialmente bien apropiados resoles que se obtienen
a partir de alcohol fenoles tales como propil-, butil- y
especialmente p-eter-butil-fenol. Además son apropiados re-
soles procedentes de fenoles dinucleares tales como dife-
nol, bisfenol-A, especialmente cuando por cada mol de fe-
10 nol se han adicionado o fijado de 1,75 a 2,5 moles de for-
maldehido. En la utilización de los resoles se aconseja la
utilización conjunta de una pequeña cantidad de un disol-
vente muy hidrofilo tal como etil glicol, dietil glicol,
propil glicol, isópropil glicol o butil glicol.
15 Se prefieren los resoles de ácidos fenol-carboxi-
licos, que se obtienen por condensación de formaldehido o
de compuestos que proporcionan formaldehido con ácidos car-
boxílicos apropiados. Entre los ácidos fenolcarboxílicos
condensables con formaldehido, el ácido 4,4-bis-(4-hidroxi-
20 fenil)-valerianico, ocupa un lugar preferido. También aqui
se obtienen los resultados mas favorables cuando se han
condensado de 1,75 a 2,5 moles de formaldehido por cada
mol de ácido difenolico. Se aconseja neutralizar los reso-
les de ácidos fenolcarboxílicos, antes de la mezcla con el
25 componente I plastificante, preferiblemente con amoniaco.
La preparación de otros resoles de ácidos fenolcarboxíli-
cos apropiados está descrita por ejemplo en la DAS 1.113.775.
Los resoles de ácidos fenolcarboxílicos, especialmente los
basados en ácido 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-valerianico, son
30 sobresalientemente apropiados para las combinaciones según



el invento, que están indicadas para la utilización de acuerdo con el invento con masas para recubrimiento y vehículos precipitables electroforéticamente. En las masas para recubrimiento y en los vehículos de acuerdo con el invento, la parte de resoles fenólicos y/o de resoles de ácidos fenolcarboxílicos, hidrófilos puede ascender a 0-50% en peso, y se prefieren combinaciones en las que está contenido de 3 a 15% en peso de resol fenólico y/o del resol de ácido fenol carboxílico.

Una importancia muy especial corresponde a los resoles fenólicos y alcoholfenólicos, especialmente a los resoles p-eter-butílfenólicos, eterificados con alcoholes alifáticos monovalentes inferiores, tales como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol -preferiblemente metanol-. Las combinaciones de acuerdo con el invento con resoles fenólicos o alcoholfenólicos eterificados muestran una estabilidad en almacenamiento muy alta de las soluciones resinosas acuosas diluidas. Las películas secadas en estufa muestran una estabilidad frente a la niebla salina todavía mas mejorada que en la utilización de los correspondientes resoles no eterificados.

Como termoendurecibles se deben entender también los productos de condensación que solamente calentados alcanzan un estado relativamente de alto peso molecular pero todavía no infusible. Tampoco es preciso que los productos de condensación muestren por sí solos solubilidad en agua; es solamente necesario que su carácter hidrófilo sea suficiente para producir en combinación con los componentes I y II que actúan como plastificantes y los componentes III y eventualmente IV una suficiente compatibilidad, lo



que significa que las películas de barniz transparente se-
cadas en estufa deben ser homogéneas, y que en las masas
para recubrimiento acuosas no puede tener lugar a las con-
centraciones de tratamiento ninguna separación de laspor-
ciones de vehículo o aglutinante.

5
102
15
20
25
30

Como productos de condensación que forman ami-
noplastos, de bajo peso molecular, hidrófilos y termoendu-
recibles sirven los productos de reacción con aldehído de
compuestos reaccionables con aldehídos tales como urea,
etilen urea, diciandiamida y aminotriazinas, tales como
melamina, benzoguanamina, acetoguanamina y formoguanamina.
Los compuestos precedentemente citados pueden ser hechos
reaccionar con aldehídos tales como formaldehído, acetalde-
hído, crotonaldehído, acroleína, benzaldehído, furfurool y
similares. Como aldehídos se han de entender también com-
puestos que forman aldehído tales como paraformaldehído,
paraldehído y trioximetileno. El aldehído preferido es for-
maldehído, y los compuestos que reaccionan con aldehídos
preferidos son melamina y urea. La reacción se verifica
en las proporciones molares usuales, por ejemplo en resi-
nas de urea en una proporción molar con formaldehído usual
de 1:1,5 a 1:4 y en resinas de melamina en una proporción
molar con formaldehído de 1:1,5 a 1:6. Los polialcoholes
que contienen nitrógeno se utilizan preferiblemente en for-
ma parcialmente o completamente alcoholada o modificada
con alcohol.

En el caso presente se han acreditado como buenos
también los productos de esterificación del semietér mas in-
ferior del glicol y del diglicol, tal como etil glicol,
etil diglicol, con las metilol-melaminas, tal como ya se



describieron en la patente austriaca número 180.407.

Un lugar preferido lo ocupan los productos de condensación de bajo peso molecular de la melamina con formaldehído con una proporción de melamina a formaldehído de 1:4 a 1:6, que han sido eterificados casi totalmente con metanol.

El dato de porcentaje se refiere siempre a los contenidos en material sólido. Se prefieren combinaciones de los componentes I, II, III y V en los que el producto de condensación que forma aminoplasto está contenido en 5 a 25% en peso.

Cuando los productos para recubrimiento según el invento deban ser empleados para barnices de aplicación electroforética, se prefieren para esto los productos que contienen las polihidroxipoliaminas de la fórmula general combinadas químicamente al menos con un componente resinoso. En este caso se prefiere un condensado de las resinas del componente I con las polihidroxipoliaminas, habiéndose obtenido el producto de condensación por reacción de un grupo hidroxilo de la polihidroxipoliamina con un grupo carboxilo del componente resinoso I. La condensación se verifica de acuerdo con métodos de por sí conocidos para la formación de esterés, debiéndose elegir condiciones de reacción tan suaves que se eviten reacciones secundarias indeseables, especialmente la reticulación. Por ello el invento concierne también a la utilización del producto para recubrimiento preparado según el invento para la fabricación de barnices para electroforesis.

Recetas de preparación para productos de condensación con aldehído, hidrófilos y termoendurecibles (Componente V)



(Siempre que no se indique lo contrario, las "partes" en las siguientes recetas se refieren siempre a parte en peso).

- 5 Resol fenólico 1. Se hacen reaccionar entre sí de manera conocida, a aproximadamente 40°C bajo la acción de lejías concentradas, 60 partes de p-ter-butilfenol y 80 partes de solución acuosa de formaldehído (30%), hasta que el contenido en formaldehído libre haya disminuido hasta casi cero. Con ayuda de ácidos fuertes se separa el resol y se lava con agua hasta quedar exento de sal.
- 10 Resol de ácido fenolcarboxílico 2. Se hacen reaccionar a aproximadamente 40°C de manera conocida, bajo la acción de lejías concentradas, 350 partes de ácido 4,4-bis-(4-hidroxifenil)-valerianico y 270 partes de solución acuosa de formaldehído (al 30%) hasta que se hayan combinado de 1,8
- 15 a 2 moles de formaldehído con cada mol de ácido difenólico. Se separa con ayuda de ácidos fuertes y se lava el resol con agua hasta quedar exento de sal. El resol fenólico lavado es neutralizado con solución acuosa de amoníaco hasta que el valor de pH de una solución acuosa al 20% sea de
- 20 aproximadamente 8.
- Resol de ácido fenol-carboxílico 3. Se mezclan 228 g de difenilol propano, 1 mol de lejía de sosa y $\frac{1}{2}$ litro de agua y se hace reaccionar la solución de fenolato a aproximadamente 80-90°C con una solución de 110 g de sal de sodio de
- 25 ácido cloroacético en 170 g de agua. La parte soluble en una mezcla de tolueno y butanol de una muestra de tipo medio, liberada de alcali por acidificación, permite ver a partir del índice de ácido que ha reaccionado aproximadamente el 35% del bisfenol mientras que el resto ha permanecido libre.
- 30



Después de separar de la capa acuosa delgada que contiene sal, la masa es hecha reaccionar con 200 g de formaldehído (al 35%) a una temperatura gradualmente elevada de manera conocida bajo la acción de lejía concentrada.

5 Con ayuda de ácidos fuertes se separa el resol de ácido fenol-carboxílico, se lava con agua hasta quedar exento de sal y se neutraliza con solución acuosa de amoníaco.

Resol fenólico eterificado 4. 500 partes del resol p-terbutilfenólico 1 son mezcladas con cantidades de metanol tales que el contenido en agua de la mezcla de reacción, referido al metanol, no es mayor de 20%. Entonces se ajusta con ácido clorhídrico concentrado a un valor de pH de 1, y se calienta durante 2 a 3 horas a 60°C. El contenido en cuerpos sólidos de una muestra neutralizada aumenta en aproximadamente 2-3%. Seguidamente se separa el metanol por destilación bajo vacío, no debiendo sobrepasar la temperatura de 60°C. La mezcla de reacción es lavada dos veces con agua, para eliminar el ácido en exceso. Por adición de agua se ajusta la emulsión hasta un contenido en cuerpos sólidos de 60%.

10

15

20

Recetas de preparación para un producto de condensación que forma aminoplasto 5.

126 partes de melamina son hechas reaccionar a aproximadamente 60°C, en una solución debilmente alcalina y tamponada (valor de pH aproximadamente 8), de manera conocida, con 480 partes de solución acuosa de formaldehído al 44%. El producto de reacción obtenido, esencialmente hexametilolmelamina, es eterificada subsiguientemente de manera conocida con un exceso de metanol en solución de ácido clorhídrico a aproximadamente 40 a 50°C. El producto de

25

30



eterificación es neutralizado con lejía de sosa, se separan las sales, y se libera de agua y de metanol en exceso por destilación en vacío. El producto obtenido muestra un contenido en formaldehído libre muy bajo.

5 Preparación de polihidroxi poliaminas de la fórmula general
Preparación de N,N,N',N',N''-pentaquis-(2-hidroxi propil)-
dietilentriamina

En un matraz de tres bocas con refrigerador a reflujo, agitador, termómetro y embudo de carga se añaden lentamente 560 partes en peso de óxido de propileno a 206 partes de dietilentriamina, a aproximadamente 110°C. La reacción es en la primera fase exotérmica, de manera que es necesaria refrigeración. Hacia el final de la reacción es necesario eventualmente un calentamiento. Puede ser conveniente trabajar en presencia de pequeñas cantidades de agua (0,5-1%).

10

15

Indice de OH encontrado: 735.

Preparación de N,N,N',N',N'',N''-hexaquis-(2-hidroxi propil)-
trietilen tetramina

En un matraz de tres bocas con refrigerador a reflujo, agitador, y termómetro se añaden gota a gota 522 partes en peso de óxido de propileno a 216 partes en peso de trietilentetramina a 110°C. La reacción está finalizada e n el momento en que ya no se absorbe nada mas de óxido de propileno. El óxido de propileno en exceso puede ser separado eventualmente por destilación.

20

25

Indice de OH encontrado: 643.

Preparación del componente de resina I.

Aducto_1. 965 partes de aceite de linaza para barnices son hechas reaccionar con 455 partes de anhídrido

30



de ácido maleico a 220-230°C, hasta que el anhídrido de ácido maleico se haya combinado prácticamente por completo. El índice de ácido del producto de reacción, determinado según el siguiente método, debe estar por encima de 300

5 (método de determinación para el índice de ácido: 1;5 a 2 g de resina son hervidos a reflujo durante 1 hora con 50 ml de lejía de potasa acuosa 0,5 N y 25 ml de piridina y subsiguientemente son valorados por retroceso con ácido clorhídrico 0,5 N. A partir del consumo de lejía de potasa

10 se calcula el índice de ácido). La mezcla de reacción es mezclada con 90 partes de agua y es mantenida a aproximadamente 100°C, cerca de dos horas.

Ejemplo 1.- 600 partes de la resina "aducto 1" son disueltas en 120 partes de butilglicol y son mezcladas con 80 partes de N,N,N',N' tetraquis-(2-hidroxipropil) etilendiamina. Subsiguientemente se neutraliza con aproximadamente 88 ml de solución de amoníaco acuosa concentrada, hasta que se alcance un valor de pH de 5,7 a 7,0 (medido en solución acuosa al 20%). La resina es poco viscosa y es miscible con agua en cualquier proporción. Con agua desionizada se ajusta hasta un contenido en cuerpos sólidos de 60%.

15

20

Ejemplo 2.- 930 partes de la resina según el ejemplo 1 son mezcladas con 70 partes del resol fenólico eterificado 4.

Ejemplo 3.- 930 partes de la resina según el Ejemplo 1 son mezcladas con 70 partes en peso del resol fenólico 1. El resol fenólico 1 tenía un contenido en cuerpos sólidos de 60%.

25

Ejemplo 4.- 600 partes de la resina "aducto 1" son disueltas en 50 partes de butil glicol y son mezcladas

30



con 80 partes de la N,N,N',N',N''-pentaquis(2-hidroxipropil)-di-etilen triamina. Seguidamente se neutraliza con solución de amoníaco acuosa concentrada y se ajusta con agua hasta un contenido de cuerpos sólidos de 60%. El valor del pH debe ser de 5,7 a 7,0.

Ejemplo 5.- 930 partes de la resina según el Ejemplo 4 son mezcladas con 70 partes en peso del resol fenólico eterificado 4.

Los productos para recubrimiento susceptibles de ser secados en estufa, preparados según los ejemplos 1 a 5, se caracterizan por las propiedades ventajosas ya indicadas.

Aducto 2.

600 partes de aceite de soja, 115 partes de aceite de ricino deshidratado, 245 partes de aceite de linaza y 375 partes de anhídrido de ácido maleico son hechas reaccionar de manera conocida a 180-230°C hasta que la proporción de anhídrido de ácido maleico haya disminuido por debajo del 1% de la cantidad empleada. El índice de ácido del aducto es de 366, de acuerdo con el método descrito para el aducto 1. El aducto es mezclado con 70 partes de agua y es hidrolizado durante 2 horas a 100°C. La carga es diluida con butilglicol hasta un contenido en material sólido de 83%.

Ejemplo 6.- 600 partes del aducto 2 son mezcladas con 65,5 partes de N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina, 73 partes de resol fenólico eterificado 4, 227 partes de agua deionizada y 50 partes de solución acuosa de amoníaco (aproximadamente 10N). La viscosidad del producto al 60% es de aproximadamente Z-Z₁



(Gardner-Holdt). Los esmaltes de la proporción usual de pigmento a aglutinante producen, al secar en estufa durante 30 minutos a 165°C, películas de excelente calidad que, en lo que se refiere a elasticidad y adherencia en capas gruesas, son superiores a las del Ejemplo 2.

5

Ejemplo 7.- 600 partes del aducto 2, 65,5 partes de N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)etilen diamina, 30 partes del producto de condensación 5 que forma aminoplasto descrito, y 260 partes de agua, son mezcladas con adición de solución acuosa de amoniaco hasta que una solución acuosa al 20% sea diluible en agua. Las películas secadas en estufa a 150-160°C de barniz según el ejemplo 7 no alcanzan totalmente la calidad de las películas según el Ejemplo 6. Para barnizados en los cuales no se pueden utilizar masas de recubrimiento que contienen resina fenolica, las masas para recubrimiento según el ejemplo 7 son muy apropiadas, ya que las masas para recubrimiento muestran las propiedades de acuerdo con el invento.

10

15

Ejemplo 8.- 470 partes del aducto 1, 292 partes de N,N,N',N'-tetraquis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina son mezcladas en un matraz de 3 bocas con agitador y termómetro. La mezcla de reacción es calentada a 130-140°C bajo gas inerte hasta que el índice de ácido es inferior a 100. si la viscosidad crece demasiado durante la reacción, la mezcla puede ser diluida con dietil eter de dietilen glicol hasta aproximadamente 80%. El producto obtenido es diluido entonces hasta un contenido en sólidos de 70% con etil-glicol. Entonces se añaden 1760 partes del aducto 1, 266 partes del resol fenólico eterificado 4, y 425 g de solución de amoniaco acuosa concentrada y la resina es diluida con

25

30



agua desionizada hasta un contenido en solidos de 10%. El valor de pH asciende a 6,7-7.

5 Esta solución es apropiada como una solución de baño para la deposición electroforetica. Para la deposición electroforetica, el cuerpo metálico es sumergido en el baño como ánodo. Cuando se utiliza un voltaje continuo de aproximadamente 70 a 120 voltios, dependiendo de la forma geometrica de los electrodos, el cuerpo es recubierto uniformemente con la resina producida de acuerdo con el invento.

10 Se logran recubrimientos especialmente buenos en los aglutinantes preparados según los ejemplos 2 y 5 después de mezclarlos con pigmentos apropiados (componente VI), en piezas recubiertas por barnizado por inmersión.

15 Según este el invento concierne también a un procedimiento a la utilización del producto para recubrimiento fabricado según el invento para la fabricación de recubrimientos por endurecimiento de la película obtenida según el invento a partir de los productos para recubrimiento diluibles en agua.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 22 de octubre de 1.965, con el número R 41805 IVc/22g, se acoge a los beneficios del artículo 51 de la Vigente Estatuto sobre Propiedad Horizontal.

25

30



N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5

10

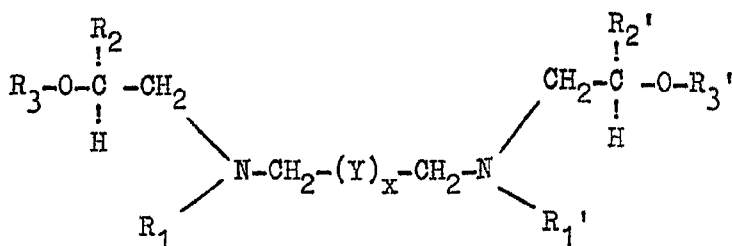
15

20

25

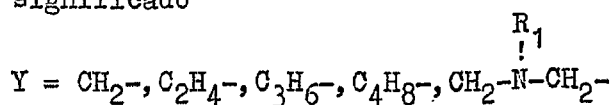
30

1.- Mejoras introducidas en la preparación de productos para recubrimiento de secado en estufa a temperatura elevada a base de combinaciones diluibles en agua, que consisten en: I) al menos una resina sintética plastificada o que actúa como plastificante, que contiene grupos ácidos, preferiblemente grupos carboxilos fuertemente ácidos; II) al menos un compuesto de nitrógeno básico que contiene grupos hidroxilo, y eventualmente otros compuestos de nitrógeno básicos, que forman jabones con las resinas sintéticas plastificadas o que actúan como plastificantes; III) agua; IV) eventualmente disolventes orgánicos ampliamente compatibles con los componentes resinosos, y miscibles ilimitadamente o ampliamente con agua; eventualmentè V) productos de condensación endurecibles, solubles en agua o al menos hidrófilos, que se preparan utilizando aldehidos y contienen generalmente grupos reactivos en caliente, tales como resoles, preferiblemente resoles eterificados y/o aminoplastos; eventualmente VI) pigmentos y/o materiales de carga, cuyas mejoras están caracterizadas porque el producto para recubrimiento contiene como componente II al menos un compuesto según la fórmula general:

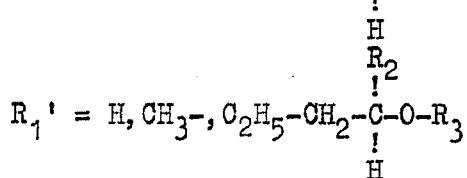
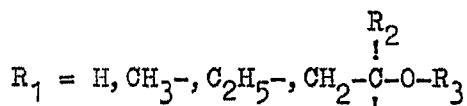


5

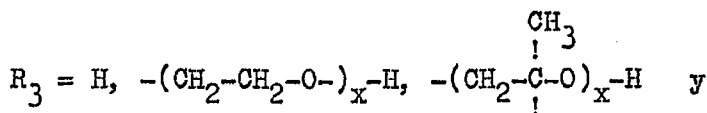
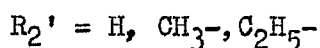
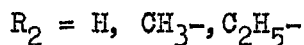
en la que los sustituyentes y simbolos tienen el siguiente significado



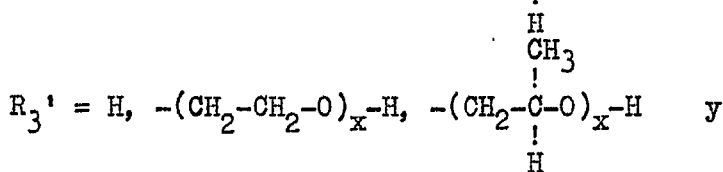
10



15



20



x = 0 ó un número entero entre 1 y 6, estando presentes estos compuestos como tales y/o en forma condensada con al menos un componente resinoso.

25

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque el componente II está contenido en cantidades tales que la proporción de grupos hidroxilo libres de la polihidroxi-poliamina de la fórmula general a los grupos carboxilo libres del componente I es de 1:6 a 1:1, y

30



en la realización preferida la proporción es de 1:4 a 1:2.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas porque como componente II está contenida una combinación de polihidroxi poliaminas de la fórmula general y de solución acuosa de amoníaco.

4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizadas porque como componente V están contenidos resoles fenólicos.

5.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizadas porque como componente V están contenidos resoles p-ter-butilfenólicos eterificados con metanol.

6.- Mejoras introducidas en la preparación de productos para recubrimiento de secado en estufa a temperatura elevada.

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

Esta Memoria consta de veintiseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

21 OCT. 1966

P.A.

Alberto de Ezaburu
Alberto de Ezaburu
Per Fojas