

334177



P.- 33.708

JFS-66-1679 jb
Docket Nº 4168

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 CELANESE COATINGS COMPANY (anteriormente conocida como DEVOE & RAYNOLDS COMPANY, INC.), entidad norteamericana, establecida en Federal Land Bank Building, 224 East Broadway, Louisville, Kentucky, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ESTERES DE RESINA EPOXIDICA MODIFICADA".

5 Este invento se refiere a composiciones de recubrimiento acuosas, y particularmente a composiciones acuosas útiles para recubrir superficies conductoras de artículos mediante técnicas electroforeticas. En otro aspecto, el invento concierne a composiciones de ester de resina epoxídica que contienen grupos de ácido carboxílico y de ester hidroxialcohílico, sales de amina de los esteres de resina epoxídica y soluciones acuosas de las sales de amina.

10 En los últimos años, los sistemas de recubrimiento acuosos han ganado en importancia en la industria



de los recubrimientos. El agua es un diluyente noinflamable, no tóxico y fácilmente disponible. La utilización de pinturas diluibles con agua reduce los riesgos de incendio y los problemas toxicológicos en aplicaciones industriales a gran escala. Cuando se utilizan pinturas diluidas con agua, se desprende a la atmósfera agua, en lugar de disolventes orgánicos. Dichas pinturas no contribuyen a la contaminación de la atmósfera en la medida en que lo hacen los sistemas de pinturas orgánicas. Existe necesidad de una gran variedad de sistemas de recubrimiento acuosos que pueden ser utilizados en diversas aplicaciones industriales.

Una utilización de composiciones de recubrimiento acuosas es la aplicación de recubrimientos por electroforesis. La electroforesis ha sido definida como "el desplazamiento de partículas cargadas a través de un medio de suspensión bajo la influencia de un campo eléctrico aplicado". Los procedimientos de recubrimiento electroforetico se pueden llevar a cabo en una celda electrolítica convencional. La superficie conductora del artículo a recubrir sirve como un electrodo. Cuando el artículo a recubrir es sumergido en una celda electrolítica, se cierra un circuito eléctrico con un segundo electrodo para iniciar la deposición de partículas coloidales emulsificadas suspendidas o de partículas solvatadas disueltas en la solución electrolítica. En un campo eléctrico, estas partículas se mueven en la solución electrolítica hacia el electrodo negativo o hacia el positivo. Al entrar en contacto con un electrodo, las partículas se depositan como un recubrimiento sobre el electrodo.

Este invento considera la preparación de composi-



5 ciones que se pueden utilizar como recubrimientos acuosos,
siendo dichos recubrimientos acuosos muy apropiados para
su aplicación por técnicas electroforeticas. En este inven-
to, se preparan esteres de resinas epoxídicas modificadas
10 haciendo reaccionar un eter de glicidilo de un fenol diva-
lente con un ácido graso insaturado en proporciones sufi-
cientes para reaccionar sustancialmente con todos los gru-
pos hidróxilo del éter de glicidilo (donde un grupo epóxi-
do es considerado equivalente a dos grupos hidroxilo) para
15 formar el correspondiente ester de ácido graso del eter
glicidilo. El ester de ácido graso epoxídico resultante
es hecho reaccionar entonces con al menos aproximadamente
8% en peso, basado sobre el peso total de la composición,
de anhídrido maleico, formandose seguidamente el ester hi-
droxialcohilico de aproximadamente 25% a a proximadamente
20 75% de los equivalentes de ácido carboxílico del anhídrido
maleico reaccionado. Se prepara una composición de recu-
brimiento acuosa haciendo reaccionar los grupos ácidos del
ester de resina epoxídica modificada con una cantidad su-
ficiente de una amina para formar la sal de amina de la mis-
ma y hacer a la composición reducible o diluible con agua:

En la solicitud pendiente USA Serial número
414.395 solicitada el 27 de Noviembre de 1964, se describen
25 esteres de resina epoxídica que están modificados con ah-
hídrido maleico. Dichas composiciones son útiles en la for-
mulación de recubrimientos protectores, especialmente en
aplicaciones de recubrimientos reducibles con agua y en sis-
temas electroforeticos. Se ha encontrado ahora que se pue-
den preparar sistemas de recubrimiento mejorados hidroxial-
30 cohilando una porción de los grupos acidos de las composi-



5 ciones de ester de resina epoxídico y de anhídrido maleico
descritas en la solicitud antes mencionada. Las composicio-
nes hidroxialcoholadas tienen una dispersabilidad mejorada
en agua con menor número de equivalentes de amina. Se pue-
den preparar fácilmente alimentaciones con alto contenido
en sólidos para baños electrolíticos. Cuando se utilizan
en aplicaciones de recubrimiento electroforetico, las resi-
nas muestran un alto grado de transferencia de masa, requi-
riendo por lo tanto menos corriente eléctrica para recubrir
10 un artículo con una cantidad dada de resina. Los recubri-
mientos de imprimación preparados a partir de estas compe-
siciones tienen excelente resistencia a la corrosión, espe-
cialmente excelente resistencia ala niebla salina. Además,
los grupos hidroxilo de las composiciones actuan como lugares
15 de reticulación para reaccionar con otras resinas, tales
como resinas de amino-plasto.

Las resinas epoxídicas que se utilizan para pre-
parar las composiciones de este invento son eteres de gli-
cidilo de fenoles divalentes de bajo peso molecular. Aunque
20 se pueden preparar esteres de ácidos grasos de eteres de
glicidilo de fenoles divalentes de alto peso molecular, es-
tos esteres de alto peso molecular tienden a gelificar du-
rante la subsiguiente reacción con anhídrido maleico. Por
esto, los eteres de glicidilo de fenoles divalentes que se
25 utilizan de acuerdo con este invento están seleccionados
preferiblemente sobre la base de sus pesos moleculares pa-
ra que la subsiguiente reacción de los esteres con anhídri-
do maleico no dé como resultado la formación de gel. El pe-
so molecular particular dependerá también algo de la funcio-
30 nalidad de hidroxilo del eter de glicidilo y de esta manera



es difícil establecer un límite superior aproximado al peso molecular de los éteres de glicidilo que se pueden utilizar. Hasta la fecha los experimentos han indicado que se pueden emplear generalmente éteres de glicidilo de fenoles divalentes que tienen un peso molecular medio menor de aproximadamente 700, al realizar el presente invento, sin aparecer gelificación durante la reacción de adición con anhídrido maleico.

La resina epoxídica preferida que se puede utilizar de acuerdo con este invento es el éter de diglicidilo de p,p'-dihidroxidifenil propano, que es citado como el éter de diglicidilo de Bisfenol A. El éter de diglicidilo de Bisfenol A comercialmente producido tiene un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 190 y un punto de fusión de aproximadamente 8°C. Puede ser preparado, por ejemplo, haciendo reaccionar 1 mol de Bisfenol A con 10 moles de epíclorhidrina utilizando aproximadamente 2 moles de hidróxido de sodio como agente de deshidro-halogenación. Éteres de diglicidilo de otros fenoles divalentes que se pueden utilizar también en este invento incluyen los de p,p'-dihidroxibifenilo, p,p'-dihidroxidifenil metano, p,p'-dihidroxidifenil etano, resorcina, hidroquinona, dihidroxinaftaleno, dihidroxidifenil sulfona, dihidroxi benzofenona, y similares.

También se pueden utilizar ventajosamente mezclas de éteres de glicidilo de fenoles divalentes de acuerdo con este invento, siempre que el peso molecular medio de la mezcla sea suficientemente bajo para evitar la gelificación cuando los ésteres de ácido graso de la misma son hechos reaccionar con anhídrido maleico. Un ejemplo de un éter de



glicidilo de peso molecular mas elevado que se puede utilizar en mezcla con eteres de glicidilo de mas bajo peso molecular, es el producto de reaccion de 1,57 moles de epiclorhidrina y 1 mol de Bisfenol A con aproximadamente 1,8 moles de hidróxido de sodio. El eter de glicidilo así formado tiene un peso equivalente de epóxido de aproximadamente 500. Este eter de glicidilo puede ser empleado ventajosamente en mezcla con el eter de diglicidilo de Bisfenol A hasta al menos aproximadamente 60% en peso de la mezcla total de resinas epoxídicas.

Los ácidos grasos insaturados que se utilizan en la preparación de los esteres de resinas epoxídicas de ácidos grasos, son ácidos grasos insaturados que tienen entre aproximadamente 11 y 24 átomos de carbono. Dichos ácidos grasos insaturados se obtienen normalmente a partir de aceites secantes pero se pueden obtener desde cualquier manantial deseado. Ejemplos de ácidos grasos que se pueden utilizar incluyen los ácidos linoleico, oleico, linolenico, ricinoleico deshidratado, etc. Se pueden utilizar también mezclas de ácidos grasos insaturados. Dichas mezclas son denominadas a partir de los aceites de las que se derivan, e incluyen ácidos de aceite de tall, ácidos de aceite de linaza, ácidos de aceite de tung, ácidos de aceite de soja, y ácidos de aceite de ricino deshidratado. Los ácidos que han resultado ser particularmente útiles en este invento son los ácidos de aceite de linaza. Los ácidos grasos insaturados preferidos son los derivados de triglicéridos insaturados que tienen índices de yodo entre aproximadamente 135 y aproximadamente 210.

La cantidad de ácido graso utilizado para esteri-



ficar las resinas epoxídicas deberá ser sustancialmente
equivalente a la funcionalidad de hidróxilo de la resina
epoxídica. Para determinar la funcionalidad de hidroxilo
de la resina epoxídica, un grupo epóxido es considerado
5 equivalente a dos grupos hidroxilo. Por esto, si la resina
epoxídica contiene un promedio de dos grupos epoxido por
molécula y sustancialmente ningún grupo hidroxilo, la fun-
cionalidad de hidroxilo es d4 . Entonces se hacen reaccio-
nar aproximadamente 4 moles de ácido graso insaturado con
10 1 mol de la resina epoxídica dejando un mínimo de grupos
hidroxilo en el ester así producidos. Es importante que el
contenido en hidroxilo del ester sea bajo, ya que el ester
es hecho reaccionar subsiguientemente con anhídrido malei-
co. Los grupos anhídrido del anhídrido maleico pueden reac-
15 cionar con grupos hidroxilo en el ester. Como tiene lugar
una reacción de adición entre la insaturación del anhídri-
do maleico y los grupos insaturados del ester graso, la
reacción de adición de grupos anhídrido e hidroxilo puede
conducir a una reticulación y subsiguiente gelificación.
20 La cantidad exacta de grupos hidroxilo residuales que se
puede tolerar en los esteres de ácido graso de las resinas
epoxídicas variará algo dependiendo de la resina epoxídica
particular utilizada, del ácido graso particular con el que
es esterificada la resina epoxídica, así como de las condi-
25 ciones de reacción. Generalmente, se prefiere esterificar
al menos aproximadamente 90% de la funcionalidad de hidro-
xilo con el fin de que no aparezca una gelificación en reac-
ciones subsiguientes.

Es conveniente esterificar la resina epoxídica
30 con una cantidad de ácido graso que sea sustancialmente



equivalente a la funcionalidad de hidroxilo de la resina epoxídica y continuar la reacción de esterificación con ayuda de calor, generalmente a una temperatura entre aproximadamente 204 y aproximadamente 260°C, con eliminación del agua de esterificación hasta que el índice de ácido de la mezcla de reacción disminuya o descienda hasta aproximadamente 15 ó menos, preferiblemente por debajo de aproximadamente 10. Los detalles para conducir la esterificación de resinas epoxídicas son bien conocidos para los técnicos en la materia y no serán tratados con detalle aquí.

Las resinas epoxídicas pueden ser modificadas con diversos componentes antes de la esterificación con los ácidos grasos. Por ejemplo, se pueden hacer reaccionar fenoles monovalentes con las resinas epoxídicas para producir resinas epoxídicas de menor funcionalidad de hidroxilo. La cantidad de fenol monovalente que se puede utilizar puede variar entre una cantidad bastante pequeña y aproximadamente 1 mol de fenol por cada grupo epóxido en la resina epóxidada.

Las resinas epoxídicas pueden ser esterificadas también con mezclas de ácidos grasos insaturados y ácidos saturados siempre que el porcentaje de ácidos grasos insaturados sea mantenido en un nivel suficientemente alto para asegurar la presencia de insaturación residual de ácidos grasos (un mínimo de al menos aproximadamente tres grupos insaturados por molécula) en el producto obtenido después de la reacción con anhídrido maleico. Ejemplos de ácidos saturados que se pueden utilizar en mezcla con los ácidos grasos insaturados incluyen ácido benzoico, ácido acético, ácido butírico, ácido hexanoico, ácido estearico, etc.



La cantidad de ácido saturado que se puede utilizar dependerá del grado de insaturación en el ácido graso que se utiliza en mezcla con el mismo, pero generalmente los ácidos grasos saturados se pueden utilizar en una cantidad hasta de aproximadamente 50% sobre una base molar de la cantidad total de ácidos reaccionados.

La reacción de adición del ester de ácido graso de la resina epoxídica con anhídrido maleico se puede llevar a cabo mezclando simplemente el ester de resina epoxídica de ácido graso con la cantidad apropiada de anhídrido maléico y calentado los reaccionantes hasta que se complete la adición de anhídrido maleico a los grupos insaturados del ester de ácido graso. Este reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de aproximadamente 171°C a aproximadamente 216°C y preferiblemente de aproximadamente 182°C a aproximadamente 193°C.

Se puede determinar el momento en que se ha completado la reacción entre el anhídrido maléico y los esteres de resinas epoxídica de ácido graso mediante un ensayo de permanganato. Este ensayo consiste en extraer una porción del producto de adición de resina epoxídica de ácido graso con una porción igual de agua y añadir, a 2 cm³ del extracto en agua, unas pocas gotas de solución de permanganato de potasio 0,05 N. Si el extracto es decolor rosa después de que se han añadido de 1 a 3 gotas de solución de permanganato, no queda anhídrido maleico sin reaccionar. La formación de un color pardo indica la presencia de anhídrido maleico sin reaccionar y en este caso la reacción se continúa hasta completar la adición.

La cantidad de anhídrido maleico que se puede añ-



dir al ester de resina epoxídica de ácido graso puede variar en límites bastante amplios, dependiendo principalmente de la utilización final del aducto y particularmente del grado deseado de solubilidad en agua de las sales de amina. Generalmente se requerirá aproximadamente 8% en peso de anhídrido maleico, basado en el peso de la mezcla total de reacción, para lograr la presencia de suficientes grupos carboxilo libres en el producto, después de la hidroxialcoholación para hacer solubles en agua a las sales de amina. La cantidad máxima de anhídrido maleico que se puede utilizar dependerá algo de la cantidad de insaturación presente en los esteres de resina epoxídica de ácido graso y de la utilización final de las composiciones. Grandes cantidades de anhídrido maleico pueden conducir a composiciones de recubrimiento que tengan un bajo grado de estabilidad y a recubrimiento que tengan mala resistencia a las sales y a los alcalis. Generalmente el máximo que se pueda utilizar será aproximadamente 20% en peso de anhídrido maleico basado sobre el peso total de los reaccionantes.

Los productos de adición de ester de resina epoxídica de ácido graso pueden ser modificados incorporando en la reacción de adición diversos agentes modificadores tales como aceites secantes, aceites semisecantes, resinas hidrocarbonadas insaturadas y copolimeros de las mismas que contienen grupos insaturados. Ejemplos de aceites secantes o de aceites semisecantes que se pueden utilizar para modificar los productos de adición de ester de resina epoxídica de ácido graso, incluyen aceite de linaza, aceite de soja, aceite de tall, aceite de ricino deshidratado, aceite



de girasol, aceite de alazor, etc. La cantidad de modificación con aceite secante que se puede utilizar deberá estar limitada a una cantidad que no interfiera con las propiedades deseables del producto de adición, incluyendo su estabilidad, las propiedades de la película resultante y la solubilidad en agua de las sales de amina. Generalmente, dichos aceites secantes pueden ser utilizados para modificar los condensados en una cantidad hasta de aproximadamente 30% en peso de la composición total. La utilización de aceites secantes es conveniente para reducir el costo del condensado y para reducir la funcionalidad total del mismo. La modificación con aceites secantes se puede utilizar también para disminuir la viscosidad y facilitar la manipulación de la composición resinosa insolubilizada, cuando esto es deseable o necesario.

Las resinas hidrocarbonadas insaturadas que se pueden utilizar para modificar los productos de adición de resina epoxídica de ácido graso incluyen fracciones polimerizadas de destilados de alquitrán de carbón que contienen cumerona o indeno, o destilados de petróleo que contienen ciclopentadieno o piperileno. Se pueden utilizar también copolímeros de las fracciones de destilados con monómeros de vinilo tales como etileno, isobutileno, estireno, etc. Las resinas útiles tienen puntos de reblandecimiento menores de aproximadamente 121°C e índices de yodo dentro del margen de 100 a 300. La utilización de dichas resinas hidrocarbonadas insaturadas para modificar los productos de adición de ester de resina epoxídica de ácido graso, da como resultado películas más duras después que las composiciones han sido curadas. La cantidad de resinas hidrocar-



5 bonadas insaturadas que se puede utilizar puede variar de forma bastante amplia dependiendo de la dureza deseada en las películas resultantes. Generalmente, se pueden utilizar cantidades hasta de 25% en peso basado sobre el total de reaccionantes, sin interferir con las otras propiedades va-
10 liosas de los condensados.

Los productos de recubrimiento mejorados de este invento son preparados hidroxialcoholando una porción de los equivalentes de ácido carboxílico de los grupos anhí-
10 drido en las composiciones anteriormente descritas. La reacción de hidroxialcoholación se puede llevar a cabo hidrolizando con agua los grupos anhídrido del anhídrido maleico reaccionado para formar grupos de ácido carboxílico. Entonces, una porción de los grupos de ácido carboxílico
15 es hecha reaccionar con un compuesto monoepoxidico para formar un ester de hidroxialcoholo. La cantidad de monoepoxido que es hecho reaccionar con el ester de resina epoxídica y anhídrido maleico hidrolizado puede ser hecha variar en cierta extensión. Es importante que sean retenidos sufi-
20 cientes grupos de ácido carboxílico sin reaccionar en las composiciones para que las sales de amina subsiguientemen- te formadas sean solubles en agua. Con el fin de obtener esta solubilidad en agua, las composiciones hidroxialcoholadas deberán tener un índice de ácido de al menos aproxima-
25 damente 40. Este índice de ácido mínimo es obtenido haciendo reaccionar no mas de aproximadamente 75% de los grupos de ácido carboxílico con el compuesto monoepoxidico. La presencia de una pequeña cantidad de grupos hidroxialcoholo en las composiciones de ester de resina epoxídica mo-
30 dificada produce composiciones que tienen propiedades de



recubrimiento mejoradas. Generalmente, sin embargo, se ha encontrado que las mejoras mas dignas de mención se obtienen cuando se hidroxialcohila al menos aproximadamente el 25% de los equivalentes de ácido carboxílico del anhídrido maleico reaccionado. Los productos de recubrimiento mejorados de este invento tienen índices de ácido que oscilan entre aproximadamente 40 y aproximadamente 160 y preferiblemente entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100.

Los compuestos monoepoxídicos que se pueden utilizar para preparar las composiciones de este invento contienen un grupo epóxido vecinal y ningún otro grupo reactivo con grupos de ácido carboxílico bajo las condiciones utilizadas. Ejemplos de compuestos monoepoxídicos útiles son óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de estireno, eter de butil-glicidilo, eter de fenil-glicidilo, adetato de glicidilo, benzoato de glicidilo, etc.

La reacción de hidroxialcoholación se puede llevar a cabo simplemente hidrolizando con agua primero los grupos anhídrido del anhídrido maleico adicionado, haciendo reaccionar seguidamente con la cantidad deseada de compuesto monoepoxídico. La hidrolisis de los grupos anhídrido se efectúa poniendo en contacto la composición resinosa con el agua equivalente a, o en exceso sobre, los grupos anhídrido. Aunque la hidrolisis tendrá lugar a la temperatura ambiente y sin catalizador, se prefiere llevar a cabo la reacción a temperaturas elevadas dentro del margen entre aproximadamente 38°C y aproximadamente 93°C utilizando un catalizador básico tal como aminas terciarias, sales de amina terciaria, bases y sales de amonio cuaternario así como hidróxidos de metal alcalino e hidróxidos de metal al-



calino e hidróxidos de metal alcalino térreo. Se determi-
na el momento en que es completa la reacción de hidrolisis
mediante análisis con infrarrojos o mediante el índice de
ácido. Cuando la hidrolisis es completa, la composición
resinosa es hidroxialcoholada por reacción con la cantidad
de monoepóxido calentando simplemente los reaccionantes a
una temperatura entre 66 y 121°C hasta que la reacción es
completa, según se determina por el índice de ácido. Se
pueden utilizar presiones superiores a la atmosférica pa-
ra facilitar la reacción. El catalizador básico utilizado
en la reacción de hidrolisis puede servir como catalizador
para la reacción de hidroxialcoholación o se pueden añadir
catalizadores básicos adicionales.

Reaccionantes adicionales de hidroxialcoholación
que se pueden utilizar para preparar las composiciones de
este invento son carbonatos ciclicos, monohalohidrinas y
dioles alifáticos. Los carbonatos ciclicos reaccionan con
los ácidos esencialmente de la misma manera que los compues-
tos monoepoxidicos para formar esteras de hidroxialcoholo,
excepto que se desprende dióxido de carbono en la reacción.
Para llevar a cabo la reacción de los carbonatos ciclicos
con los esteres de resina epoxidica-anhidrido maleico, los
grupos anhídrido del anhídrido maleico adicionado son hidro-
lizados tal como se describe anteriormente y el carbonato
ciclico es hecho reaccionar con los grupos ácidos a tempe-
raturas elevadas, desde aproximadamente 121°C hasta aproxi-
madamente 204°C, utilizando catalizadores básicos tal como
se describe anteriormente, hasta que cesa el desprendimien-
to de dióxido de carbono. Carbonatos ciclicos que se pue-
den utilizar en este invento son, por ejemplo, carbonato



de etileno, carbonato de propileno, carbonato de butileno, y carbonato de octileno.

5 Cuando se lleva a cabo la reacción de hidroxialcoholación con una monohalohidrina, también los grupos anhídrido son primeramente hidrolizados. La monohalohidrina es condensada con los grupos ácido para formar esteres de hidroxialcoholo mediante una reacción de deshidrohalogenación con alcali caustico, preferiblemente hidróxido de sodio o de potasio. Monohalohidrinas que se pueden utilizar en este invento incluyen etilenoclorohidrina, propilenclo-
10 rohidrina, butileno bromohidrina, propileno yodohidrina, etc.

15 La hidroxialcoholación de los esteres de resina epoxídica-anhídrido maleico se puede efectuar también haciendo reaccionar los grupos anhídrido del anhídrido maleico con un diol alifático. Un grupo hidroxilo del diol reacciona con el grupo anhídrido abriendo el anillo de anhídrido y formando un grupo ácido y un grupo ester de hidroxialcoholo. La reacción de hidroxialcoholación con el diol alifático se conduce a temperaturas elevadas, generalmente
20 desde aproximadamente 38°C hasta aproximadamente 121°C, utilizando los catalizadores básicos que se definen anteriormente. Dioles alifáticos que se pueden utilizar en este invento son etilen glicol, 1,2-propilen glicol, 1,3-propilen glicol, 1,4-butano-diol, 1,3-butano-diol, hexileno glicol,
25 octileno glicol, decano-diol, etc., teniendo dichos compuestos dos grupos hidroxilo alcoholicos y entre dos y aproximadamente 20 átomos de carbono en la cadena. Otros dioles apropiados son polialcoholen glicoles, tales como polietilen glicoles, polipropilen glicoles y polibutilen glicoles,
30



5 en que los pesos moleculares son desde aproximadamente 106 hasta aproximadamente 1000. Dicoles alifáticos apropiados son los que contienen dos grupos hidroxilo alcoholicos y ningún otro grupo reactivo con grupos de ácido carboxílico bajo las condiciones utilizadas.

10 Las composiciones hidroxialcoholadas de este invento pueden ser utilizadas en formulaciones convencionales de pintura disolviendo los esterres en disolventes orgánicos con o sin pigmentación. Disolventes orgánicos apropiados incluyen hidrocarburos aromáticos y alifáticos, esterres, eteres, alcoholes, eter-alcoholes, ester-alcoholes y mezclas de estos disolventes. Las soluciones pueden ser aplicadas a substratos apropiados con brocha, por pulverización, por inmersión, por recubrimiento con rodillo, etc.

15 Las composiciones pueden ser utilizadas como recubrimientos de secado en aire o de secado en estufa. Se preparan recubrimientos particularmente útiles mezclando las soluciones de resina con resinas de amino-plasto, aplicando las mezclas al substrato deseado y secando en estufa el recubrimiento resultante hasta el estado termoendurecido.

20

25 En una realización preferida de este invento, los esterres de resina epoxídica-anhidrido maleico hidroxialcoholados se utilizan como composiciones de recubrimiento reducibles con agua. El término "composiciones de recubrimiento reducibles con agua" tal como se utiliza aquí, se pretende que signifique composiciones en las que la resina está disuelta, dispersada o emulsificada en agua.

30 Con el fin de hacer "reducibles con agua" a las composiciones utilizadas en este invento, las composiciones son hechas reaccionar con aminas formando de esta manera la



sal de la amina y de los grupos de ácido carboxílico en las composiciones. La cantidad de amina necesaria para reaccionar con los grupos de ácido carboxílico con el fin de hacer reducibles con agua a las sales, dependerá en cierta extensión de la amina particular utilizada así como del éter de resina epoxídica modificada particular que ha reaccionado. Generalmente, el ester de resina epoxídica modificada puede ser hecho reducible con agua haciendo reaccionar al ester con 0,2 a 1,5 equivalentes de amina por cada grupo carboxilo del condensado. La equivalencia de amina esta basada en el nitrogeno aminico y la equivalencia de grupos ácidos en el índice de ácido del ester.

Ejemplos de aminas que se pueden utilizar incluyen etil amina, dietil amina, trietil amina, propil amina, dipropil amina, tripropil amina, butil amina, dibutil amina, tributil amina, etanol amina, propanol amina, dipropanol amina, trietanol amina, 2-amino-2-metil-1-propanol, morfolina, etileno diamina, propileno diamina, dimetil-amino propileamina, etc. Se pueden utilizar también otras aminas tal como resultará evidente para los técnicos en la materia.

Las aminas que se pueden utilizar para reaccionar con los condensados pueden ser solubles en agua o solo parcialmente solubles en agua. La trietilamina es un ejemplo de una amina parcialmente soluble en agua que se puede utilizar ventajosamente. La solubilidad en agua de la trietilamina a 20°C es de 5,5%.

Se pueden utilizar también aminas insolubles en agua en mezcla con las aminas solubles en agua o parcialmente solubles en agua. Dichas aminas insolubles en agua



incluyen poliamido-aminas preparadas haciendo reaccionar un ácido meno- o poli-básico con una poliamina alifática, en que los grupos amino están en exceso sobre los grupos ácido. Dichas poliamido-aminas pueden ser preparadas ha-
5 ciendo reaccionar ácidos grasos, por ejemplo ácidos de aceite de linaza, ácidos de aceite de soja, ácidos de aceite de tall, ácidos de aceite de tung y ácidos grasos dimerizados y trimerizados con polialcoholen poliaminas, tales como dietilen triamina, tripropileno tetramina, tetraetilen pentamina y similares. Se puede utilizar una cantidad tan alta como 40% en peso, basado sobre la mezcla total de aminas, de poliamidoamina en mezcla con las aminas solubles en agua o parcialmente solubles en agua.

Las sales de amina de los esterres de resina epoxídica modificada se pueden formar disolviendo la amina en
15 agua y añadiendo después lentamente el condensado. Se prefiere calentar la composición de ester modificado antes de añadirla a la solución de agua y amina. El calor hace al ester mas fluido y más fácil demanipular y esto facilita también la reacción del ester con la amina.

Se pueden añadir pequeñas cantidades de disolventes solubles en agua, tales como alcoholes y eter-alcoholes a las sales de amina en agua para obtener una solución transparente si se desea.

Se pueden apadir pequeñas cantidades de disolventes insolubles en agua al ester de resina epoxídica modificada antes de solubilizar en agua para hacer mas fluido al condensado y para facilitar el procedimiento de solubilización. Se pueden utilizar para este fin hidrocarburos aromáticos y alifáticos, así como ciertos esterres y cetonas.

30



Se pueden preparar recubrimientos a partir de las sales de amina de ester de resina epoxídica modificadas reducidas en agua utilizando técnicas convencionales, tales como pulverización, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por inmersión, extensión con brocha, etc. Se pueden utilizar soluciones que contengan diversos porcentajes de sólidos dependiendo de los resultados deseados. Generalmente se utilizan soluciones que contienen entre 25 y 50% de sólidos y cuando estas son aplicadas al sustrato apropiado, los recubrimientos pueden ser secados en aire a la temperatura ambiente o pueden ser curados por calor. Se han obtenido excelentes películas calentando los recubrimientos entre 149 y 204°C durante 15 a 45 minutos. Se pueden utilizar secantes para obtener curados de los recubrimientos, pero estos no son necesarios en la mayor parte de los casos.

Se pueden incorporar otras resinas solubles en agua, particularmente resinas formadoras de película, en las composiciones de ester de resina epoxídica modificada con sal de amina reducidas con agua, para modificar las propiedades de los recubrimientos producidos con las mismas. Se ha encontrado que son particularmente ventajosas las resinas de aminoplasto solubles en agua, tales como las de metilol melamina metiladas. La utilización de resinas de aminoplasto solubles en agua da como resultado generalmente una dureza mejorada del recubrimiento así como una mejorada resistencia a los disolventes, a los alcalis y a la niebla salina. Se puede utilizar hasta aproximadamente 30% en peso de resina de amino-plasto basado sobre el peso del total de la mezcla de resinas.



Las sales de amina de los esteres de resina epoxídica modificada son especialmente útiles en procedimientos de recubrimiento electrolítico o electroforetico. En estos procedimientos, las sales de amina pueden ser reducidas con agua hasta 5-10% de sólidos y son utilizadas en un baño electrolítico. El artículo a recubrir que tiene una superficie conductora eléctrica es hecho funcionar como ánodo, y el recipiente que contiene la composición de recubrimiento puede ser el cátodo. El establecimiento de un potencial eléctrico entre el artículo de ánodo y el recipiente de cátodo hace que la resina se deposita sobre el ánodo en forma de un recubrimiento. Después que el artículo ha sido recubierto, es sacado o retirado de la calda y el recubrimiento es curado hasta el estado infusible e insoluble secando en estufa a una temperatura desde aproximadamente 149°C hasta aproximadamente 232°C.

Se prefiere trabajar en baños de recubrimiento electroforetico haciendo pasar continuamente artículos a recubrir a través del baño y reponiendo continuamente o periodicamente la composición de sólidos de resina de recubrimiento en el baño según se gasta ésta en la operación de recubrimiento. Cuando se lleva a cabo de forma continua el procedimiento electroforetico, la resina es sometida a calor (aproximadamente 27 a 49°C) así como a un campo eléctrico. Bajo estas condiciones, las resinas generalmente se descomponen impidiendo mas de unos pocos ciclos de trabajo continuo. un ciclo es definido como el punto en que el total de solidos añadidos es igual al peso de sólidos en el baño original. Las sales de aminas reducidas con agua de las composiciones de este invento tienen una vida muy



larga y util cuando se utilizan en los procedimientos de recubrimiento electroforetico y no se observa descomposición de la resina ni siquiera después de 20 ciclos de trabajo.

5 Cuando las sales de amina de las composiciones de este invento se utilizan en procedimientos electroforeticos, el ester de resina epoxidica modificada se deposita sobre el anodo y la amina es descargada en el catodo y vuelve de nuevo a la solución. Una pequeña cantidad de la amina,
10 sin embargo, es arrastrada por la resina al anodo, queda encerrada en la película y de esta manera abandona el baño. Esta operación da como resultado agotamiento de la resina y de la amina del baño, agotándose la resina a un ritmo mucho más rapido que la amina. Con el fin de mantener
:15 a los solidos del baño en el nivel constante deseado y constante al PH del baño (de forma optima entre aproximadamente 7 y 8,5) la resina y la amina son añadidas al baño, de forma continua o discontinua, a un ritmo aproximadamente igual a su ritmo de agotamiento. Esta renovación del baño
20 requiere una alimentación de alto contenido en solidos concentrada en resina y diluida en amina. Se pueden preparar bastante facilmente alimentaciones con alto contenido en solidos a partir de las composiciones de este invento. Los estereres de resina epoxidica modificada de este invento, cuando
25 son hechos reaccionar con un bajo nivel de amina pueden ser emulsificados en agua bastante facilmente con alto contenido en solidos. Las emulsiones resultantes son bastante fluidas y pueden ser alimentadas en el baño con poca difiultad. Cuando estan en el baño, las emulsiones se dispersan
20 rapidamente por todo el baño, sin interrupción ni perturba-



ción del procedimiento de recubrimiento.

5 Las sales de amina reducidas en agua de este invento tienen un buen poder de deposición o penetración cuando se utilizan en el procedimiento electroforetico. El término "poder de deposición o penetración" significa la capacidad de la resina para llegar a y recubrir zonas del artículo de anodo de facilmente accesibles, tales como zonas de rebajos, pequeños defectos e imperfecciones, y zonas que no estan vueltas hacia el catodo.

10 Al llevar a cabo procedimientos de chapeado electroforeticos, los voltajes y corrientes utilizados variaran dependiendo del espesor de pelicula deseado del recubrimiento y de la duración de la operación de recubrimiento. Aumentando el voltaje aumenta la cantidad de composición de resina depositada en un periodo de tiempo dado.

15 Las sales de amina de este invento son muy estables y no muestran descompsoción ni degradación bajo potenciales electricos que varian dentro de amplios límites. Ademas, las composiciones de sal de amina tienen una alta transferencia de masa bajo la influencia de una corriente electrica y requieren una pequeña cantidad de electricidad para transformar una cantidad dada de resina.

20 Los recubrimientos o peliculas, recubiertos electroforetico o de otra manera, de acuerdo con este es invento, tienen excelente resistencia a la niehla salina y buena resistencia al agua en ebullición y a los disolventes, así como excelente flexibilidad y adhesión.

25 Se pueden utilizar diversos pigmentos con las composiciones de este invento, tal como resultara evidente para los tecnicos en la materia. Cuando las composiciones de han de utilizar como imprimaciones es conveniente utili-



zar pigmentos de oxidos de hierro rojos. Otros pigmentos y aditivos utiles incluyen silicato de magnesio, cromato de silice y plomo basico, oxido de plomo, silice, oxido cromico, arcilla, talco, baritas, negro de humo, dióxido de titanio, etc.

5 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar más aún el invento y describen detalladamente la forma en que se puede practicar mejor el invento. Las partes son en peso. La Resina Epoxida A citada en los siguientes ejemplos es el eter de glicidilo de Bisfenol A que tiene un peso
10 equivalente de epoxido de 190. La Resina Epoxida B es el producto de reacción de epiclorhidrina y Bisfenol A utilizando una proporción molar de 1,57moles de epiclorhidrina por 1 mol de Bisfenol A utilizando aproximadamente 1,8 moles de material caustico.

15 Ejemplo 1.- En un recipiente de reacción apropiada equipado con un agitador mecanico, un dispositivo registrador de la temperatura, un condensador y un tubo de adición, se añaden 4753 partes de acidos grasos de aceite de linaza. El contenido del recipiente es cubierto con nitrogeno y es
20 calentado entre 93 y 107°C. Seañade entonces benzoato de sodio, 1,69 partes, al recipiente y se mezcla intimamente con los acidos grasos por agitación durante 30 minutos. Se introduce en el recipiente de reacción Resina Epoxida A, 1697 partes, y la temperatura de los reaccionantes es aumentada hasta 260°C. La temperatura es mantenida en aproximadamente 260°C, mientras se alimina el agua dereacción, hasta que el indice de acido ha sido reducido hasta 8-11.
25 Los reaccionantes son enfriados hasta 135°C y se añaden 879 partes de anhídrido maleico. La tempratura de reacción es
30 elevada hasta 160-163°C y es mantenida en este valor duran-



te 1 hora, elevandose seguidamente la temperatura hasta 182-188°C. Esta última temperatura es mantenida hasta que se obtiene u ensayo de permanganato negativo indicando una reacción completa del anhídrido maleico. El producto de reacción es enfriado entonces hasta 149°C y es filtrado.

Se devuelven al recipiente de reacción 3303 partes del producto de reacción son calentadas hasta 82°C. Se añaden agua desmineralizada 73 partes, y trietil amina, 0,4 partes, y la temperatura es mantenida entre 88 y 90°C durante 6,5 horas. Después de este periodo de calentamiento, el índice de ácido es de 100 indicando una hidrólisis sustancialmente completa de los grupos anhídrido. Se eleva entonces la hidrólisis sustancialmente completa de los grupos anhídrido, a la temperatura hasta 99°C y se añade óxido de propileno, 334 partes, durante un periodo de 6 horas y 15 minutos, siendo tal la velocidad de adición que se obtiene un reflujo mínimo del mismo tiempo que se mantiene la temperatura en 99°C. Después que se ha añadido todo el óxido de propileno, la temperatura es elevada lentamente hasta 121°C y es mantenida en este valor durante 2 horas. El producto viscoso resultante tiene un índice de ácido de 44, una densidad de 1030 g/l y una viscosidad Gard-ner-Holdt de 0-P a 25°C con 60% de sólidos en un disolvente hidrocarbonado aromático (margen de ebullición 156-203°C, índice KB 70-76).

Una porción del producto resinoso es almacenada en un recipiente cerrado durante aproximadamente 1 mes a 60°C. Al final de este periodo, el producto tiene un índice de ácido de 44 y una viscosidad Gard-ner-Holdt de V. a 25°C con 60% de sólidos en el disolvente aromático arriba



descrito. Después de tres meses de almacenamiento a esta temperatura, el índice de ácido es de 41 y la viscosidad es U-V.

Otra porción del producto resinoso es emulsificada en agua con 50% de sólidos con 0,2 equivalentes de trietilamina (1,58 partes de trietilamina por 100 partes de producto resinoso). El producto resinoso es fácilmente emulsificado y la emulsión resultante es fluida y homogénea. La emulsión es reducida hasta 10% de sólidos con agua adicional y es colocada en una celda electrolítica. Un panel de acero, cuya superficie ha sido tratada con fosfato de zinc, es colocado en la celda y sirve como el ánodo de la celda, sirviendo el recipiente metálico como al cátodo. Se aplica una corriente eléctrica continua a la celda durante un minuto, depositándose la resina sobre el ánodo de papel de acero. A la temperatura de deposición de 27°C, el voltaje máximo es de 150 voltios. La corriente inicial con este voltaje es de 1,94 miliamperios por cm^2 de superficie y la corriente después de 1 minuto es de 0,77 miliamperios. El espesor de la película sobre el ánodo es de 0,025 a 0,0375 mm y el poder de posición es de 100%. El panel de acero recubierto es retirado del baño, es lavado con agua para eliminar la resina no depositada, y es secado en estufa a 182°C durante 25 minutos. La película está bien curada, pero es algo rugosa y blanda.

La emulsión de resina es envejecida por calor a 38°C durante 28 días y es sometida de nuevo al procedimiento de recubrimiento electrolítico. A la temperatura de deposición de 27°C el voltaje máximo es de 150 voltios, la corriente inicial y la final son respectivamente de 1,94 y 0,58 miliamperios por cm^2 de superficie, los espesores



de película son de 0,035 a 0,045 mm y el poder de deposi-
ción es de 100%. Después de secar en estufa a 182°C duran-
te 25 minutos, la película está bien curada pero es algo
rugosa y blanda. La resistencia a la niebla salina de los
paneles recubiertos es excelente después de 240 horas de
ensayo.

Ejemplo 2.- A un recipiente de reacción apropia-
do equipado tal como se describe en el Ejemplo 1 se añaden
3549 partes del aducto maleico de un ester epoxidico pre-
parado tal como se describe en el primer párrafo del Ejem-
plo 1. El aducto es calentado a 82°C y se añaden 78 partes
de agua desmineralizada y 0,45 partes de trietil amina pa-
ra hidrolizar los grupos anhídrido del aducto maleico. Los
reaccionantes son calentados hasta 88-89°C durante 5 horas
y 10 minutos. Al final de este periodo de calentamiento,
el índice de ácido de la masa de reacción es 100, indican-
do una hidrólisis sustancialmente completa de los grupos
anhídrido. La temperatura de los reaccionantes es aumenta-
da hasta 99°C y se añaden lentamente 251 partes de óxido
de propileno en un periodo de 4 horas. La temperatura es
aumentada lentamente hasta 121°C y es mantenida en este
valor durante 2 horas, en cuyo momento el índice de ácido
es de 56, indicando que la reacción de hidroxipropilación
está completa. El producto de reacción tiene una densidad
de 1032 g/l a 25°C y una viscosidad Gardner-Holdt de T-U.
a 25°C y 60% de sólidos en el disolvente hidrocarbonado aro-
mático descrito en el Ejemplo 1. Después de ser almacenado
en un recipiente cerrado durante 1 mes a 60°C el producto
tiene un índice de ácido de 58 y una viscosidad Gardner-
Holdt de V-W con 60% de sólidos en el disolvente hidrocar-



bonado aromático. Después de aproximadamente 3 meses de almacenamiento a esta temperatura, el índice de ácido es de 57 y la viscosidad es de W-X.

5 1845 partes del aducto maleico del ester epoxídico hidroxialcoholado son calentadas hasta 82°C y son añadidas en un periodo de 20 minutos a una solución de 216 partes de trietilamina, 270 partes de eter monobutílico de etilenglicol y 2169 partes de agua, calentandose la solución hasta 38°C. La temperatura de la mezcla es mantenida entre 10 91 y 92°C hasta que se obtiene una disolución completa. La solución resultante no muestra degradación en un extenso periodo de calentamiento de 20 horas, entre 88 y 93°C. La solución tiene una viscosidad Gardner-Holdt de Za Z₁ a 25°C una densidad de 1.013 g/l a 25°C, y un pH de 7,32.

15 Se preparan recubrimientos a partir de la solución acuosa pulverizando sobre paneles de acero tratados con fosfato de zinc. Se obtienen películas bien curadas después de un secado en estufa de 20 minutos a 77°C.

20 Se prepara una pintura para recubrimiento electrolítico moliendo primeramente en un molino de guijarros, 24,04 partes de óxido de hierro, 13,8 partes de talco, 18,95 partes de ester epoxídico maleinizado hidroxipropilado, 0,76 partes de trietilamina y 42,45 partes de agua, hasta que se obtiene una base de amasado uniforme.

25 Se prepara una emulsión de resina mezclando con un agitador de alta velocidad, 32,73 partes de éster epoxídico maleinizado hidroxipropilado, 1,04 partes de trietilamina y 31,69 partes de agua. A esta emulsión se añaden 34,54 partes de la base de amasado descrita anteriormente 30 formando una base para pintura por recubrimiento electrolítico



tico.

Se prepara un baño para recubrimiento electro-
litico reduciendo con agua la base para pintura por recu-
brimiento electrolítico hasta un 10% de total de solidos.
5 El baño es utilizado entonces en el procedimiento de re-
cubrimiento electrolítico descrito en el ejemplo 1. Cuando
se aplican 200 voltios a los electrodos en el baño, se ob-
tiene una película uniforme de 0,0225 a 0,025 mm. sobre
el ánodo de panel de acero. Por cada cm^2 de arca del ánodo
10 el amperaje oscila entre 3,88 miliamperios al comienzo y
1,55 miliamperios al cabo de un minuto. El ánodo de panel
de acero es retirado del baño, es aclarado con agua y es
secado en estufa a 177°C durante 25 minutos. El recubri-
miento resultante está bien curado, es uniforme y duro y
15 tiene un a excelente resistencia a la corrosión por niebla
salina.

Ejemplo 3.- Utilizando el mismo procedimiento des-
crito en el ejemplo 1, 3271 partes del aducto maleico del
ester epoxídico descrito en el primer párrafo del ejemplo
20 1 son hechas reaccionar primeramente con 72 partes de agua
desmineralizada y 0,4 partes de trietilamina, haciendo reac-
cionar seguidamente con 157 partes de óxido de propileno.
El producto resultante tiene una densidad de 1030 g/l a
25 $^{\circ}\text{C}$, un índice de ácido de 72 y una viscosidad Gardner-
25 Holdt de U-V a 25 $^{\circ}\text{C}$ y con 60% de sólidos en el disolvente
hidrocarbonado aromático descrito en el ejemplo 1. Después
de ser almacenado en un recipiente cerrado durante un mes
a 60 $^{\circ}\text{C}$, el producto tiene una viscosidad Gardner-Holdt de
V-W a 25 $^{\circ}\text{C}$ y con 60% de sólidos en el disolvente hidrocar-
30 bonado aromático antes descrito, y un índice de ácido de 73.



5 El ester epoxídico maleinizado hidroxipropilado es emulsificado en agua con 50% de sólidos utilizando 0,2 equivalentes de trietilamina. Cuando se reduce hasta 10% de sólidos con agua adicional, la emulsión es sometida al procedimiento de recubrimiento electrolítico descrito en el ejemplo 1. A una temperatura de deposición de 27°C, y bajo 125 voltios, se deposita sobre el ánodo en un minuto una película de 0,025 mm. La corriente inicial es de 2,33 miliamperios por cm² de superficie de recubrimiento y la corriente final es de 0,39 miliamperios. El penel recubier-
10 to es retirado del baño, es aclarado con agua y es decado en estufa a 182°C durante 25 minutos. Se obtiene un recubrimiento uniforme, semibrillante, duro y bien curado, que tiene muy buena resistencia a la niebla salina.

15 Se obtienen resultados de recubrimiento electrolítico comparables a partir de composiciones de ester epoxídico modificado con anhídrido maleico salificadas con 0,65 equivalentes de trietilamina y 0,65 equivalentes de triisopropilamina y emulsificadas en agua.

20 Ejemplo 4.- A un recipiente de reacción apropiado equipado tal como se describe en el ejemplo 1, se añaden 2210 partes de ácidos grasos de aceite de linaza. El contenido del recipiente es cubierto con nitrógeno y es calentado a 99°C. Se añaden 0,79 partes de benzoato de sodio al recipiente y se mezclan íntimamente con los ácidos grasos agitando durante 1 hora y 15 minutos. Entonces se
25 calienta el contenido del recipiente hasta 109°C y se añaden 790 partes de Epoxido A. La temperatura de los reaccionantes se aumenta hasta 255°C y es mantenida entre 255 y
30 260°C durante 8 horas. El agua de la esterificación es re-



tirada según se forma. Al final de este periodo de calentamiento, el índice de ácido del ester epoxidico es de 12,4 indicando una reacción de esterificación sustancialmente completa. El ester epoxidico es retirado del recipiente para ser almacenado:

A un recipiente de reacción tal como se describe anteriormente se añaden 2519 partes del ester epoxidico y 552 partes de anhídrido maleico. Se aplica calor elevando la temperatura hasta 185°C y se mantiene entre 182 y 188°C durante 10 horas y 20 minutos. En este momento se obtiene un ensayo negativo de permanganato, indicando una formación sustancialmente completa de aducto con el anhídrido maleico.

Los reaccionantes son enfriados a 80°C y se añaden 0,4 partes de trietilamina y 102 partes de agua desmineralizada. Después de calentar durante 8 horas entre 88 y 99°C, el índice de ácido es de 145, indicando una hidrólisis completa de los grupos anhídrido. Se añade entonces gota a gota óxido de propileno (327 partes) en un periodo de 5 horas, mientras se mantiene la temperatura entre 88 y 99°C. La temperatura es elevada lentamente hasta 121°C y se mantiene en 121°C durante 2 horas. El producto resultante tiene un índice de ácido de 77,8 y una densidad de 1060 g/l a 25°C.

El ester epoxidico maleinizado hidrozipropilado resultante es emulsificado en agua con 40% de solidos utilizando 0,5 equivalentes de trietilamina. La emulsión es reducida hasta 10% de solidos con agua adicional y es sometida al procedimiento de recubrimiento electrolitico descrito en el ejemplo 1= A una temperatura de deposición de



27°C., y bajo 250 voltios, se deposita en 1 minuto una película de 0,02 mm. La corriente inicial es de 4,73 miliamperios y la corriente final es de 0,39 miliamperios, por cm² de superficie de recubrimiento. El panel recubierto es retirado del baño, es aclarado con agua y es secado en estufa 25 minutos a 182°C. El recubrimiento bien resultante es uniforme, semibrillante y duro, y tiene muy buena resistencia a la niebla salina después de un ensayo de 250 horas.

Ejemplo 5.- 2250 partes del aducto maleico del éster epoxidico descrito en el primer párrafo del ejemplo 1 son calentadas a 99°C en el recipiente de reacción descrito en el ejemplo 1. Se añaden 150 partes de 1,2-propilenglicol en un periodo de 30 minutos. Después de calentar a 99°C durante 8,5 horas, el índice de ácido del producto de reacción es de 64, indicando una reacción sustancialmente completa del glicol con los grupos anhídrico.

El éster epoxidico maleinizado hidroxipropilado resultante es emulsificado con 0,5 equivalentes de trietilamina con 40% de sólidos en agua. Cuando se reduce hasta 10% de sólidos con agua adicional, el pH es de 7,7. La emulsión con 10% de sólidos es sometida a un procedimiento de recubrimiento electrolítico, tal como se describe en el ejemplo 1. A una temperatura de deposición de 27°C, bajo 50 voltios, se deposita sobre el ánodo en un minuto una película de 0,2-0,0225 mm de espesor. La corriente inicial es de 3,88 miliamperios, y la corriente final es de 0,78 miliamperios, por cm² de superficie. El panel recubierto es retirado del baño, es aclarado con agua y es secado en estufa a 182°C durante 25 minutos. La película resultante es dura



y está bien curada y tiene buena resistencia a la niebla salina.

Ejemplo 6.- Utilizando el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 5, se hacen reaccionar 304 partes de 1,2-propilenglicol con 3253 partes del aducto maleico del ester epoxidico descrito en el ejemplo 1. El producto resultante tiene un índice de ácido de 57,2 y una densidad de 1034 $\frac{g}{l}$ a 25°C.

El producto resinoso es emulsificado fácilmente en agua con 40% de solidos utilizando 0,6 equivalentes de trietilamina. Cuando se reducen hasta 10% de solidos con agua adicional y se somete al procedimiento de recubrimiento electrolitico antes descrito, se obtienen resultados comparables a los del ejemplo 5.

Ejemplo 7.- Utilizando el mismo procedimiento que se describe en el ejemplo 1, 2033 partes de acidos grasos de aceite de linaza son clantados en y a 260°C con 395 partes de Resina Epoxida A y 572 partes de Resina Epoxida B utilizando 0,97 partes de catalizadores de benzoato de sodio. Después de 10 horas a 260°C, la esterificación es sustancialmente completa, siendo el índice de ácido de 5,4.

A 1064 partes del ester epoxidico se añaden 210 partes de aceite de linaza y 126 partes de anhídrido maleico. Los reaccionantes son clantados hasta 182°C durante 9 horas hasta que se obtiene una formación completa de aducto. El aducto es enfriado a 82°C y se añaden al recipiente de reacción 40 partes de agua y 0,3 partes de trietilamina. Después de calentar entre 82 y 93°C durante 5 horas, los anillos de anhídrido son abiertos y el índice de ácido es



de 82.

685 partes del aducto maleico del ester epoxidico son calentadas hasta 99°C y se añaden lentamente en un periodo de 4 horas 29 partes del oxido de ,1,2-butilo. La temperatura es elevada lentamente hasta 121°C y es mantenida en 121°C durante 2 horas. Al final de este periodo de calentamiento, el indice de acido es de 48 indicando una reacción sustancialmente completa del oxido de butileno. El producto de reacción es estable despues de almacenar durante un mes a 61°C.

150 partes de la composición de resina epoxidica modificada con anhídrido maleico son calentadas a 92°C y son añadidas a 335 partes de agua y 12 partes de 2-amino-2-metil-1-propanol claretado a 38°C. Se obtiene la disolución despues de calentar durante una hora a 66°C. La solución es enfriada por debajo de 38°C y seañaden 50 partes de hexametoximetilolmelamina. Cuando es obtiene una completa disolución, se añaden 2 partes de la sal de morfina del acido p-tolueno sulfonico y la solución es pulverizada sobre paneles de acero formando recubrimientos de 0,05 mm. Después de secar en estufa durante 30 minutos a 177°C, se obtienen peliculas bien curadas que tienen excelente adhesión, flexibilidad.

Se ha de sobreentender que la precedente descripción detallada está dada simplemente a título de ilustración y que se pueden efectuar muchas variaciones en la misma sin apartarse del espíritu del invento.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 6de diciembre de 1.965 con el número 511.987, se acoge a los beneficios del artículo



51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10 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 si-
guientes:

15 1.- Un procedimiento para preparar esteres de re-
sina epoxidica modificada que consiste en: (A) esterificar
un eter de glicidilo de un fenol divalente con un acido
graso insaturado en proporciones suficientes para reaccio-
nar con al menos aproximadamente 90% de los grupos hidroxilo
del eter de flicidilo, en que un grupo epoxido es con-
siderado equivalente a 2 grupos hidroxilo; (B) formar un
compuesto de adición del ester de acido graso resultante
20 con al menos 8% en peso de anhídrido maleico, basado sobre
el peso de la composición total y, (C) hidroxialcoholar de
aproximadamente 25 a aproximadamente 75% de los equivalen-
tes de acido carboxilico del anhídrido maleico adicionado
con un reaccionante de hidroxialcoholación.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1
en que la operación de adición se conduce a una temperatu-
ra entre aproximadamente 171°C y aproximadamente 216°C.

30 3.- Un procedimiento según la reivindicación 1
ó 2 en que la cantidad de anhídrido maleico está en el mar-
gen de 8 a 20% en peso.



4.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en que la hidroxialcoholación es conducida hidrolizando los grupos anhídrido con agua y haciendo reaccionar los grupos carboxilo liberados con un monoepóxido que contiene un grupo epóxido vecinal.

5.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en que la hidroxialcoholación es conducida haciendo reaccionar el aducto con un diol alifático.

6.- Un procedimiento según la reivindicación 4 en que el epóxido es óxido de propileno.

7.- Un procedimiento según la reivindicación 5 en que el diol es 1,2-propilenglicol.

8.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en que el éter de glicidilo de un fenol divalente es el éter de diglicidilo de p,p'-dihidroxidifenil-propano.

9.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en que el ácido graso insaturado es ácido de aceite de linaza

10.- Un procedimiento para preparar ésteres de resina epoxidica modificada.

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

Esta Memoria consta de treinta y cinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

5 DIC. 1966

Madrid,

P.A.

30