



Nº 351.456.

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C 08</u> <u>B 01</u>
SUBCLASE <u>G</u> <u>K</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: N. V. CHEMISCHE INDUSTRIE SYNRES.

RESIDENCIA: Slachthuisweg 30, Hoek van Holland

HOLANDA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION

DE RESINAS SOLUBLES EN AGUA".

Prioridad: Patente holandesa n.º 6703681 del 9-3-67

R/G.



6

1 La presente invención se refiere a un procedimiento
de preparación de resinas solubles en agua que son apropia-
das para su uso como agentes ligadores en composiciones acu-
sas de revestimiento para el depósito eléctrico de revesti-
5 miento en metales o substratos metálicos, que comprende ha-
cer reaccionar aceites naturales o sintéticos secantes o se-
miscantes con ácidos dicarboxílicos α - β -etilénicamente insa-
turados o sus anhídridos.

10 Este invento se refiere a un procedimiento para el -
depósito eléctrico de revestimientos sobre metales o substra-
tos metálicos mediante el uso de composiciones acuosas de re-
vestimiento que contienen un agente ligador a base de los pro-
ductos de reacción de un aceite sintético secante o semise-
cante con un ácido dicarboxílico α , β -etilénicamente insatura-
15 do o con un anhídrido del mismo.

20 Son conocidos los procedimientos para la preparación
de tales resinas y para la deposición eléctrica de revesti-
mientos mediante el uso de composiciones acuosas de revesti-
miento que contienen una de estas resinas como agente liga-
dor como indican, por ejemplo, las solicitudes de patente ho-
landesas nº 64,05531, 65,07277, 65,16561 y 66,05405.

25 El presente invento consiste en que los productos de
reacción resultantes se esterifican con alcoholes cíclicos
monohídricos y posteriormente con alcoholes cíclicos polihí-
dricos, estando seleccionada la proporción de equivalentes
entre los alcoholes cíclicos monohídricos y los grupos anhí-
drido en los productos de reacción de tal forma que después
de la primera esterificación permanecen n moles de grupos an-
hídrido por mol de aceite, donde n es igual a 1, 2 o 3, rea-
30 lizándose la esterificación con los alcoholes cíclicos poli-
hídricos con n moles y finalmente esterificándose los produc-



NUMERO 351.456.

1 tos que contienen grupos hidroxilo libres con anhídridos de
ácidos polibásicos, a temperaturas a las cuales solamente
reaccionan los grupos anhídrido.

5 Si, por ejemplo, n es igual a 2 o 3, en primer lugar
pueden unirse m moles del primer producto de esterificación
del producto de reacción con un alcohol cíclico monohídrico
esterificando el mismo con 1 mol de alcohol cíclico m -hi-
drico y después puede proseguirse la esterificación con n -
10 moles de alcohol cíclico polihídrico con los $n - 1$ moles res-
tantes de grupo anhídrido por mol de aceite inicial. Si así
se desea, después de la esterificación con anhídridos, los
productos resultantes pueden ser esterificados de nuevo con
alcoholes monohídricos o monoepóxidos, tales como ésteres
glicidílicos de ácidos grasos o de ácidos resínicos, y en el
15 caso últimamente mencionado todavía de nuevo con anhídridos.

20 Cuando se preparan las resinas de acuerdo con este -
invento, también es posible convertir primero los anhídridos
de los ácidos polibásicos con los alcoholes cíclicos polihí-
dricos y hacer reaccionar el producto resultante con el pro-
ducto de esterificación de los productos de reacción del acei-
te con los alcoholes cíclicos monohídricos.

Esta última variante mencionada es especialmente re-
comendable si $n > 1$ (es decir 2 o 3), porque entonces el peli-
gro de gelificación queda reducido al mínimo.

25 El procedimiento de acuerdo con este invento asegura
un desarrollo sistemático y uniforme de las moléculas (una
preparación de las llamadas sustancias modelo), que es tan -
conveniente para la aplicación de la electroforesis. En el
caso de moléculas uniformes, es decir moléculas con una es-
30 trecha banda de pesos moleculares, existe la ventaja de que
todas las moléculas se mueven en el baño mas o menos a la



1 misma velocidad, lo que es muy beneficioso para la estabili-
dad del baño (ausencia de variaciones en la composición del
mismo). Esta uniformidad no se encuentra cuando se emplean
5 los métodos de preparación de resinas alquídicas y productos
similares conocidos hasta la fecha, puesto que en estos mé-
todos el desarrollo de la molécula no está completamente ba-
jo control, de forma que se obtiene un producto alquídico con
una ancha banda de pesos moleculares. En consecuencia, es sa-
bido que mediante las resinas alquídicas y productos simila-
res obtenidos por los métodos conocidos no pueden obtenerse
10 buenos resultados en la electroforesis, especialmente en lo que
a la estabilidad del baño se refiere. Ya al cabo de unos pocos
ciclos (un ciclo se completa cuando en un proceso continuo el
peso de sólido en el baño inicial ha sido extraído completamen-
te de dicho baño), el baño electroforético que contiene estos
15 alquidos deja de ser adecuado para nuevo uso, de forma que tie-
ne que ser restaurado, lo que evidentemente es antieconómico.

Por aceites secantes o semi-secantes, naturales o sintéticos,
se entiende los ésteres de polioles con los ácidos
20 grasos de los aceites secantes o semi-secantes. En los aceites
naturales, el poliol es el glicerol.

Estos aceites secantes o semi-secantes, naturales o sintéticos,
se hacen reaccionar, en forma conocida, con ácidos
dicarboxílicos insaturados α , β -etilénicamente, preferiblemen-
te ácido maleico, anhídrido de ácido maleico o ácido fumárico,
25 para formar aductos o productos de adición, tal como, por
ejemplo cuando se emplea ácido (anhídrido) maleico, los llama-
dos aceites de maleinato (= aceites maleinizados).

Los aceites secantes o semi-secantes maleinizados sintéticos
30 se pueden obtener también calentando un poliol con una



1 mezcla de ácidos grasos y/o ácidos resínicos y ácidos grasos maleinizados o solamente con una mezcla de ácidos grasos maleinizados.

Los polioles empleados en los aceites sintéticos pueden ser: Glicerol, pentaeritritol, trimetilolpropano, resinas epoxidas y todos los copolímeros que contienen grupos hidroxilo, tal como los copolímeros de estireno y alcohol alílico y similares.

Los ácidos grasos empleados pueden ser los ácidos grasos comunes de los aceites secantes y semi-secantes, combinados con ácidos grasos saturados y/o ácidos grasos sintéticos, si así se desea.

10 Antes, durante o después de su reacción con los ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados, los aceites también pueden ser modificados por reacción de los mismos con monómeros tales como estireno, viniltolueno, ciclopentadieno, ácido acrílico, acrilatos, etc.

De acuerdo con este invento, los productos de reacción de los aceites secantes o semi-secantes naturales o sintéticos con los ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados, modificados o no con otros monómeros, primero se esterifican parcialmente con alcoholes cíclicos monohídricos y a continuación con alcoholes cíclicos polihídricos, convirtiéndose parcialmente en grupos éster los grupos carboxílicos originados a partir de los ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados. Los alcoholes pueden ser monocíclicos y policíclicos y son adecuados tanto los que poseen anillos homocíclicos como los de anillos heterocíclicos y tanto los alcoholes aromáticos como los alicíclicos.

25 Entre los ejemplos de alcoholes cíclicos monohídricos que se pueden utilizar citaremos los siguientes: ciclohexanol, metilciclohexanol, terc-butilciclohexanol, dimetilciclohexanol, trimetilciclohexanol, alcohol bencílico, alcohol α -metilbencílico, feniletanol, 4-isopropilfeniletanol, 2-fenilosietanol, furfurool, tetrahidrofurfurool, tetrahidropiran-2-



1 metanol, monometiloltriciolodecano, 10-metilol- α -pineno, 10-
metilol-dihidropineno, dipenteno-7-carbinol, borneol, 8-me-
toxicarbomenteno-7-carbinol, 2-cloro-1-apocanfano- β -etanol,
etc. De preferencia se emplean el monometiloltriciolodecano
5 y el metilciclohexanol.

Entre los ejemplos de alcoholes cíclicos polihídricos que pueden ser utilizados citaremos los siguientes: ciclohexanodiol-1,2, ciclohexanodiol-1,4, 1,4-ciclohexanodimetanol, p-xilen- α, α' -diol, dimetiloltriciolodecano, 2,2'-bis(4-hidroxi-
10 xiciclohexil)propano, 1,1'-isopropiliden-bis(p-fenilenoxi)-di-2-propanol, 1,1'-isopropiliden-bis(p-fenilenoxi)-di-e-etanol, p,p'-bis(hidroximetil)-difeniloxid, isocianurato de tri-(2-hidroxi-etilo), 1,3-metilglucósido de 2,2,4,4-tetrametil-
ciclobutanodiol, 1,3-di-(N- β -hidroxi-etil-4-piperidil)propano,
15 tetrametilolciclohexano, etc. De preferencia se emplean dimetiloltriciolodecano, ciclohexanodiol-1,2 y 1,4-ciclohexanodimetanol.

De hecho también se puede obtener un alcohol cíclico monohídrico esterificando un alcohol cíclico polihídrico con
20 ácidos grasos de forma que permanezca un grupo OH. También puede obtenerse un alcohol cíclico polihídrico esterificando 1 mol de alcohol cíclico polihídrico con 1 mol por lo menos de ácido graso, tal como un alcohol n-hídrico, esterificando un alcohol n+2-hídrico con 2 moles de ácido graso o un alcohol n+1-hídrico con 1 mol de ácido graso.
25

Son ejemplos de anhídridos de ácidos polibásicos utilizados después de la esterificación con los alcoholes cíclicos polihídricos el anhídrido de ácido ftálico, el anhídrido del ácido maleico, el anhídrido del ácido succínico, el anhídrido del ácido trimelítico, el anhídrido del ácido piromelí-
30

6 SEP.



1 tico, los anhídridos de los ácidos grasos maleinizados y de los ácidos resínicos maleinizados, el anhídrido del ácido tetrahidroftálico y el anhídrido del ácido endometilentetrahidroftálico.

5 Antes de ser utilizadas con fines de revestimiento, las resinas se hacen solubles en agua por métodos conocidos, neutralizándolas por lo menos parcialmente con amoniaco o aminas.

10 Son aminas adecuadas la monoetilamina, dietilamina, trietilamina, dimetiletanolamina, etc.

15 Las resinas producidas de acuerdo con este invento se emplean como principales ligadores en las composiciones acuosas para revestimientos que se depositan sobre un artículo por cualquiera de los métodos conocidos, pero de preferencia eléctricamente, por ejemplo por electroforesis. A este efecto, el artículo, o parte del mismo, que debe estar constituido por un material eléctricamente conductor, se conecta como ánodo en un baño de la composición para revestimiento, que incluye también un cátodo eléctricamente conductor, después de lo cual se hace pasar una corriente eléctrica a través del baño.

20 Durante la electroforesis de los ligadores preparados según este invento, la superficie del artículo se cubre con una capa de composición de revestimiento que fluye libremente y que, después de esmaltar, produce películas uniformes, lisas y duras, de elevado lustre y buena adhesión.

25 Una de las razones de las buenas propiedades de las resinas de este invento es su peso molecular elevado y uniforme. Como resultado del alto peso molecular se obtienen un poder de extendido muy bueno (es decir, el poder de cubrir

30

1. completamente las partes más remotas y más difícilmente ac-
cesibles del artículo que funciona como ánodo), buenas caracte-
rísticas mecánicas y buena resistencia química de la peli-
cula de laca. Como se ha dicho anteriormente, el peso molecu-
lar uniforme, es decir la estrecha banda de pesos molecula-
res, es beneficioso para la estabilidad del baño.

5
10. Como resultado de la estabilidad extraordinariamente buena del baño de resinas de este invento, la electroforesis puede llevarse a cabo con baños con un bajo contenido en sólidos, por ejemplo baños con un contenido en sólidos inferior al 10 % en peso e incluso del 1-5 % en peso, produciendo todavía buenas películas de laca. Con las resinas inestables ya conocidas era necesario trabajar con un contenido en sólidos del 20-50 % en peso.

15
20. Esta buena estabilidad del baño, principalmente a voltajes elevados, se encuentra también en las resinas de este invento producidas a partir de aceites secantes o semi-secantes, naturales o sintéticos, a los que se ha agregado solo una pequeña cantidad de ácido dicarboxílico α, β -etilénicamente insaturado (aceites con un grado bajo de maleinización) y que también son fácilmente solubles en agua.

Las ventajas de trabajar con baños con un bajo contenido en sólidos son las siguientes:

25 (a) La posibilidad de trabajar a voltajes más altos, de forma que el poder de extendido mejora todavía más. En consecuencia es innecesario el uso de electrodos auxiliares, lo que ahorra tiempo y dinero.

30 (b) Se pierde menos material cuando la electroforesis debe ser interrumpida por alguna razón y el baño debe ser desaprovechado. Esto mismo es aplicable cuando se enjuagan



1 los artículos revestidos.

(c) El número de ciclos es muchas veces mayor que en el caso de las resinas inestables conocidas, siendo el beneficio económico correspondientemente más alto.

5 También el amarilleamiento de la película de laca admite un control más fácil, porque la longitud oleosa de la resina (es decir, su contenido en ácidos grasos expresado en triglicéridos) puede reducirse considerablemente, incluso por debajo de 30-40 %, lo que es imposible si la esterificación se realiza con alcoholes monohídricos o dihidricos so-
10 lamente.

A pesar de la corta longitud oleosa, el tamaño y la uniformidad de las moléculas y el uso de los alcoholes cíclicos superiores y rígidos para la esterificación da lugar
15 a un producto final que produce películas muy duras, incluso a temperaturas de esmaltado más bajas y/o tiempos de esmaltado más cortos que con los productos conocidos.

Finalmente, es una ventaja de las resinas el hecho de que pueden ser utilizadas absolutamente sin el uso de los
20 aditivos convencionales, tales como sustancias superficialmente activas y/o antioxidantes, de forma que la composición del baño puede mantenerse constante más fácilmente.

Mediante una selección apropiada de las aminas utilizadas para la neutralización y mediante el uso de un grado
25 de neutralización de la resina más bajo cuando hay que volver a llenar el baño, no es necesario trabajar con paredes semi-permeables o con cambiadores de ion para mantener el pH y la conductividad del baño al nivel deseado.

Para la producción de pinturas mediante las resinas
30 de este invento pueden emplearse los pigmentos normales ade



1 cuadros para resinas solubles en agua, mientras que pueden
utilizarse diversos pigmentos de cromato para dar al produc
to características anticorrosivas.

5 Estas buenas características no se consiguen con las
composiciones para revestimiento que contienen las resinas
de la técnica anterior.

A continuación se ilustra el invento con más detalle
mediante los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

10 En un reactor provisto de agitador, termómetro, con-
densador de reflujo y tubo de alimentación para gas inerte,
se calienta durante 1-1½ horas, hasta una temperatura de
220°C, una mezcla de 885 partes (1 mol) de aceite de lino
15 y 294 partes (3 moles) de anhídrido de ácido maleico, mien-
tras se agita bajo una capa de gas inerte (isocapa). La adi-
ción de anhídrido maleico se prosigue a 220°C hasta que una
muestra de la mezcla de reacción da reacción negativa de
presencia de anhídrido de ácido maleico con dimetilanili-
na, lo que ocurre al cabo de unas 2 horas. Entonces se en-
fría la mezcla de reacción.

20 Más tarde se calientan durante 3 horas, a una tempera-
tura de 150°C, agitando bajo una capa de gas inerte, 1179
partes (1 mol) del aceite maleinizado preparado en la forma
antes descrita (que, por consiguiente, contiene 3 moles de
25 anhídrido por cada mol de aceite, expresado brevemente como
aceite maleinizado 1:3) y 332 partes (2 moles) de triciclo-
decanomonometanol, después de lo cual se añaden 196 partes
(1 mol) de triciclododecanodimetanol al producto de reacción
y la mezcla se calienta de nuevo durante 3 horas a una tem-
30 peratura de 150°C. Finalmente se añaden 118 partes (0,8 mo-



1 les) de anhídrido de ácido ftálico al segundo producto de esterificación y la mezcla se calienta de nuevo durante 3 horas a una temperatura de 150°C, después de lo cual queda completada la producción de la resina.

5

EJEMPLO 2

Se mezclan 1179 partes (1 mol) de aceite maleinizado 1:3 preparado en la forma antes descrita con 332 partes (2 moles) de triciclododecanomonometanol, mientras se agitan bajo una capa de gas inerte y se calienta durante 3 horas a una temperatura de 150°C, después de lo cual se agregan al producto de reacción resultante 314 partes (1 mol) de un producto preparado a 150°C a partir de 196 partes (1 mol) de triciclododecanodimetanol y 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido ftálico y la mezcla se calienta durante 3 horas a una temperatura de 150°C, después de lo cual se completa la producción de la resina.

10

15

EJEMPLO 3

Se calientan 1179 partes (1 mol) del aceite maleinizado 1:3 preparado en la forma antes descrita con 228 partes (2 moles) de metilciclohexanol, mientras se agita bajo una capa de gas inerte, durante 3 horas a una temperatura de 150°C y posteriormente se esterifican con 196 partes (1 mol) de triciclododecanodimetanol y 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido ftálico, sucesivamente, en la forma descrita en el Ejemplo 1, después de lo cual se completa la producción de la resina.

20

25

EJEMPLO 4

Se mezclan 1179 partes (1 mol) de aceite maleinizado 1:3 con 200 partes (2 moles) de ciclohexanol y se calienta durante 3 horas a una temperatura de 150°C, mientras se agi-

30



1 ta bajo una capa de gas inerte y a continuación se esterifi-
fica sucesivamente con 196 partes (1 mol) de triciclododecano-
dimetanol y 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido
ftálico en la forma descrita en el Ejemplo 1, después de lo
5 cual se completa la producción de la resina.

EJEMPLO 5

Se mezclan 1179 partes (1 mol) de aceite maleinizado
1:3 con 312 partes (2 moles) de terc-butilciclohexanol y la
mezcla se mantiene a una temperatura de 150°C durante 3 ho-
10 ras; mientras se agita bajo una capa de gas inerte. A con-
tinuación la mezcla se esterifica sucesivamente con 196 par-
tes (1 mol) de triciclododecanodimetanol y 118 partes (0,8 mo-
les) de anhídrido de ácido ftálico durante el mismo tiempo
y a la misma temperatura, después de lo cual se completa la
15 producción de la resina.

EJEMPLO 6

Se esterifican 1179 partes (1 mol) de aceite maleini-
zado 1:3 con 216 partes (2 moles) de alcohol bencílico, a
continuación con 196 partes (1 mol) de triciclododecanodimeta-
20 nol y finalmente con 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de
ácido ftálico, durante 3 horas y a una temperatura de 150°C,
mientras se agita bajo una capa de gas inerte, después de lo
cual se completa la producción de la resina.

EJEMPLO 7

25 Se prepara un aceite de soja maleinizado 1:2½ a par-
tir de 885 partes (1 mol) de aceite de soja blanqueado y
245 partes (2½ moles) de anhídrido de ácido maleico, en la
forma indicada en el Ejemplo 1.

Se esterifican 1130 partes (1 mol) del aceite de soja
30 maleinizado 1:2½, en la forma descrita en el Ejemplo 1, con

6 SEP.



1 249 partes ($1\frac{1}{2}$ moles) de triciclododecanomonometanol, a con-
tinuación con 196 partes (1 mol) de triciclododecanodimetanol
y finalmente con 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de áci-
do ftálico, después de lo cual se completa la producción de
5 la resina.

EJEMPLO 8

10 Se esterifican 1179 partes (1 mol) de aceite de lino
maleinizado 1:3, en la forma descrita en el Ejemplo 1, con
332 partes (2 moles) de triciclododecanomonometanol, a conti-
nuación con 240 partes (1 mol) de bifenol-A hidrogenado y
finalmente con 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido
ftálico, después de lo cual se completa la producción de la
resina.

EJEMPLO 9

15 Se esterifican 1179 partes (1 mol) de aceite de lino
maleinizado 1:3, en la forma descrita en el Ejemplo 1, con
332 partes (2 moles) de triciclododecanomonometanol, a conti-
nuación con 116 partes (1 mol) de ciclohexano-1,2-diol y
finalmente con 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido
20 ftálico, después de lo cual se completa la producción de la
resina.

EJEMPLO 10

25 Se esterifican 1179 partes (1 mol) de aceite de lino
maleinizado 1:3, en la forma descrita en el Ejemplo 1, con
332 partes (2 moles) de triciclododecanomonometanol, a conti-
nuación con 138 partes (1 mol) de p-xilen- α,α' -diol y final-
mente con 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido ftá-
lico, después de lo cual se completa la producción de la re-
30 sina.



1

EJEMPLO 11

Se esterifican 1179 partes (1 mol) de aceite de lino maleinizado 1:3, en la forma descrita en el Ejemplo 1, con 332 partes (2 moles) de triciclododecanomonometanol, a continuación con 144 partes (1 mol) de 1,4-ciclohexanodimetanol y finalmente con 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido ftálico, después de lo cual se completa la producción de la resina.

5

EJEMPLO 12

Se esterifican 1179 partes (1 mol) de aceite de lino maleinizado 1:3, en la forma descrita en el Ejemplo 1, con 332 partes (2 moles) de triciclododecanomonometanol, a continuación con 196 partes (1 mol) de triciclododecanodimetanol y finalmente con 78,5 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido maleico, después de lo cual se completa la producción de la resina.

10

15

EJEMPLO 13

Se esterifican 1179 partes (1 mol) de aceite de lino maleinizado 1:3, en la forma descrita en el Ejemplo 1, con 332 partes (2 moles) de triciclododecanomonometanol, a continuación con 196 partes (1 mol) de triciclododecanodimetanol y finalmente con 80 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido succínico, después de lo cual se completa la producción de la resina.

20

25

EJEMPLO 14

Se prepara aceite de lino maleinizado 1:2 a partir de 885 partes (1 mol) de aceite de lino y 196 partes (2 moles) de anhídrido de ácido maleico, en la forma descrita en el Ejemplo 1. Se esterifican 1081 partes (1 mol) de este aceite de lino maleinizado 1:2, en la forma descrita en el Ejem

30



1 plo 1, con 166 partes (1 mol) de triciclodecanonometanol,
a continuación con 196 partes (1 mol) de triciclodecanodi-
metanol y finalmente con 115 partes (0,6 moles) de anhídri-
do de ácido trimelítico, después de lo cual se completa la
5 producción de la resina.

EJEMPLO 15

En un reactor como el descrito en el Ejemplo 1, se
copolimerizan en la forma habitual una mezola de 530 partes
(0,6 moles) de aceite de lino, 335 partes (0,4 moles) de
10 aceite de castor deshidratado y 88,5 partes (10 % en peso
sobre el aceite) de estireno y a continuación se maleinizan
973,5 partes (1 mol) del aceite estirenizado con 147 partes
(1,5 moles) de anhídrido de ácido maleico, en la forma indi-
cada en el Ejemplo 1.

15 Se esterifican 1120,5 partes (1 mol) del aceite esti-
renizado maleinizado 1:1½ obtenido, en la forma descrita en
el Ejemplo 1, con 83 partes (0,5 moles) de triciclodecanomo-
nometanol, 196 partes (1 mol) de triciclodecanodimetanol y
118 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido ftálico, suce-
sivamente, después de lo cual se completa la producción de
20 la resina.

EJEMPLO 16

En un reactor provisto de condensador de reflujo y
un puente para la descarga del condensado, se prepara un
25 aceite sintético a partir de 136 partes (1 mol) de pentaeri-
tritol y 1120 partes (4 moles) de ácido graso de aceite de
lino, a una temperatura de 220-240°C. Después de la reacción
de condensación, el aceite resultante se maleiniza con 196
partes (2 moles) de anhídrido de ácido maleico en el mismo
30 reactor, en la forma descrita en el Ejemplo 1.



1 Se esterifican sucesivamente 1380 partes (1 mol) del
aceite sintético maleinizado 1:2 así preparado, en la for-
ma descrita en el Ejemplo 1, con 114 partes (1 mol) de me-
5 tilciclohexanol, 196 partes (1 mol) de triciclododecanodime-
tanol y 118 partes (0,8 moles) de anhídrido de ácido ftáli-
co, después de lo cual se completa la producción de la resi-
na.

EJEMPLO 17

10 Se esterifican 1179 partes (1 mol) de aceite de lino
maleinizado 1:3, en la forma descrita en el Ejemplo 1, con
332 partes (2 moles) de triciclododecanomonometanol, a con-
tinuación con 196 partes (1 mol) de triciclododecanodimeta-
nol y finalmente con 39 partes (0,4 moles) de anhídrido de
15 ácido maleico, después de lo cual se completa la producción
de la resina.

EJEMPLO 18

20 Los productos de reacción preparados de acuerdo con
los Ejemplos 1 a 17 se diluyen con trietilamina y agua has-
ta formar soluciones transparentes al 60 % y se formulan en
pinturas en un molino de bolas con óxido de hierro rojo. Es-
tas pinturas se depositan cada una de ellas separadamente,
con una concentración en volumen del pigmento del 10 % y un
contenido en sólidos del 10 %, sobre superficies metálicas
por electroforesis, a voltajes de 70-200 voltios.

25 Se obtienen buenas películas homogéneas y compactas,
que cubren uniformemente todos los puntos de las superficies
de artículos complicados.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
recaerá sobre las siguientes:



No. 351.456

REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la preparación de resinas solubles en agua, que son adecuadas para uso como agentes ligadores en composiciones acuosas de revestimiento para la deposición eléctrica de revestimientos sobre metales o substratos metálicos, cuyo procedimiento consiste en hacer reaccionar aceites secantes o semi-secantes, naturales o sintéticos, con ácidos dicarboxílicos insaturados α, β -etilénicamente o los anhídridos de los mismos y esterificar los productos de reacción resultantes primero con alcoholes cíclicos monohídricos y después con alcoholes cíclicos polihídricos, estando seleccionada la proporción entre equivalentes de alcoholes cíclicos monohídricos y de grupos anhídrido en los productos de reacción de tal forma que después de la primera esterificación permanecen n moles de grupos anhídrido por mol de aceite, donde n es igual a 1, 2 o 3, realizándose con n moles la esterificación con los alcoholes cíclicos polihídricos y finalmente esterificando después los productos que contienen grupos hidroxilo libres con anhídridos de ácidos polibásicos, a temperaturas a las cuales solo reaccionan los grupos anhídrido.

5

10

15

20

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que los alcoholes cíclicos monohídricos utilizados son monometiloltriciclodecano o metilciclohexanol.

25

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 y 2, en el que los alcoholes cíclicos polihídricos utilizados son dimetiloltriciclodecano, ciclohexanodiol-1,2 o 1,4-ciclohexanometanol.

30

4. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 a 3, en el que el anhídrido de ácido utilizado para la esterifi-



1 cación final es anhídrido de ácido maleico, anhídrido de
ácido ftálico, ácido graso maleinizado o ácido resínico ma-
leinizado.

5 5. Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-
ta: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE RESINAS SOLU-
BLES EN AGUA".

10 Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente Memoria descriptiva, que consta de dieciocho
páginas mecanografiadas.

Madrid, 9 de Marzo de 1968

BERNARDO UNGRIA

p.p.

15 

20

25

30