

24.801

382415



3 82415

memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>B01</u>
SUBCLASE <u>K</u>

CLASE DE REGISTRO	CERTIFICADO DE ADICION
NOMBRE Y NACIONALIDAD DEL SOLICITANTE	Vianova Kunstharz Aktiengesellschaft sociedad austriaca-
RESIDENCIA Y DOMICILIO	1010 WIEN I -Austria- Johannesgasse 14
<input type="checkbox"/> OBJETO	Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal No. 360.419, por "Procedimiento para la preparación de revestimientos diluibles en agua para electroforesis".
PRIORIDAD	Solicitud patente austriaca No. A7524/69 del día 5 Agosto 1969.
INVENTORES	Sr. D. Gerfried KLINTSCHAR Sr. D. Wolfgang DAIMER -ambos alemanes-

382415



- 1 -

1 La patente principal No. 360.419 se refiere a un -
procedimiento para la preparación de revestimientos diluibles
en agua para electroforesis de

1º Agua

5 2º Un disolvente tolerante de agua, que ventajosa-
mente no contiene grupos primarios de hidroxilo.

3º Jabones solubles en tales disolventes, toleran-
tes de agua, y/o en agua, de amoníaco, y/o de amina, de pro-
ductos de condensación de ésteres de ácidos grasos libres de
10 hidroxilo secantes y/o semi-secantes o ésteres mixtos de es-
tos ácidos grasos con ácidos dicarboxílicos alfa-beta etilé-
nicamente insaturados, respectivamente, en tanto existan, sus
anhídridos, que se caracterizan porque el producto de conden-
sación para 3 es un aducto con 10 - 25 % de peso, preferente-
15 mente 15 - 20 % de peso de compuesto dienofilo y 75 - 90 % -
de peso, preferentemente 80 - 85 % de un éster de ácido gra-
so secante y/o semi-secante libre de hidroxilo, prepoliméri-
zado a un valor de 3 a 30 veces la viscosidad de partida o -
éster mixto de estos ácidos grasos con ácidos resínicos.

20 Como se indica en la solicitud de patente princi-
pal, se caracterizan los aglutinantes, entre otras cosas, por
una excelente fuerza dispersante (throwing power) en el tiem-
po del invento, en el entonces vigente estado de la técnica.

25 Por la amplia aplicación, que ha encontrado en los
últimos años el procedimiento de revestimiento electroforéti-
co para el emplastecido básico de complicadas construcciones
de cuerpos huecos en la industria elaboradora de metales (por
ejemplo, carrocerías de automóviles) las exigencias impuestas

30

382415



- 2 -

1 a la fuerza de dispersión del medio aglutinante han aumenta-
do continuamente; la requerida reducción o evitación del em-
pleo de trabajo para electrodos auxiliares, que deban montar
se adicionalmente, exige también aglutinantes, cuya fuerza de
5 dispersión sea tan grande, que todavía puedan revestirse su-
ficientemente cuerpos huecos sin electrodos adicionales y se
garantice una protección satisfactoria contra corrosión.

Ahora se ha encontrado que, en modificación de la
forma de ejecución según la solicitud de patente principal,
10 pueden prepararse aglutinantes con fuerza de dispersión toda
vía esencialmente aumentada, cuando la reacción entre el áci-
do dicarboxílico alfa-beta etilénicamente insaturado, respec-
tivamente su anhídrido, se efectúa con el éster de ácido gra-
so, libre de hidroxilo, secante y/o semi-secante, prepolime-
15 rizado al valor de 3 a 30 veces la viscosidad de partida, o
ésteres mixtos de estos ácidos grasos con ácidos resínicos,
en presencia de un producto de reacción, preparado separada-
mente, entre un alquilfenolresol, arilfenolresol y/o aralquil-
fenolresol y un ácido graso insaturado y/o ácido resínico y/o
20 sus ésteres con alcoholes monovalentes y polivalentes. Las
restantes propiedades, como elasticidad, dureza, resistencia
a la corrosión, entre otras se conservan respecto a los pro-
ductos de la patente principal, respectivamente en parte tam-
bien se mejoran.

25 Los fenolresoles adecuados se obtienen de manera
conocida, en solución acuosa, en medio alcalino, por acumula-
ción de aldehidos, preferentemente formaldehido, en alquillo-
noles, arilfenoles o aralquillofenoles, preferentemente butil-

30



1 -fenol p-terciario, p-nonilfenol, p-fenilfenol. Antes de la
reacción con el ácido graso insaturado y/o ácido resínico -
y/o sus ésteres pueden someterse a una parcial condensación
propia, a temperatura entre 50 y 150° C. El agua, que se for
5 ma, se elimina adecuadamente al vacío.

Como ácidos grasos insaturados para la reacción con
el fenolresol son adecuados los ácidos grasos naturales se--
cantes y/o semi-secantes, que constituyen aceites. Están pre
sentes en el aceite de linaza, aceite de soja, aceite de saff
10 flower, aceite de perilla, aceite xílico, aceite de ricino,
aceite de pescado, así como en sus productos subsiguientes -
isomerizados, deshidratados o polimerizados. En la colofonia
existen ácidos resínicos adecuados. Están presentes mezclas
adecuadas de ácidos grasos y ácidos resínicos en las distin-
15 tas fases de refinado del aceite tálico, que se obtiene en la
resolución alcalina de maderas de coníferas.

Lo mismo que los ácidos grasos y/o ácidos resínicos
pueden emplearse sus ésteres con alcoholes monovalentes y po
livalentes. Pueden mencionarse como ejemplos, los correspon-
20 dientes metilésteres, butilésteres, etilenglicoldiéteres, -
glicerintriésteres, pentaeritritatetraésteres, o los ésteres
formados por total esterificación de los grupos hidroxilo --
existentes, con compuestos epoxi, polimerizados, conteniendo
grupos hidroxilo, y uretanos conteniendo grupos de hidroxilo,
25 que están producidos por reacción con isocianatos con exceso
de poliol. Los compuestos epoxi, utilizados preferentemente,
se obtienen de 4,4-dihidroxi-2,2-difenilpropano y epíclorhi-
drina. Los polimerizados conteniendo grupos de hidroxilo, uti

382415



- 4 -

1 -lizados preferentemente, se obtienen por copolimerización de
alilalcohol con estírol.

La reacción entre el fenolresol y los ácidos grasos
insaturados y/o ácidos resínicos y/o sus ésteres se efectúa a
5 temperaturas entre 120 y 250° C. hasta la viscosidad deseada,
con eliminación del agua formada. Los productos que se produ-
cen, son resinas oscuras algunas veces duras a temperatura am-
biente, frágiles, pero que todavía son fusibles y no presen-
tan porciones gelizadas.

10 Para la preparación de revestimientos diluibles en
agua para la electroforesis, los productos de reacción, pre-
parados separadamente, de fenolresoles y ácidos grasos insatu-
rados y/o ácidos resínicos y/o sus ésteres, según el presente
invento se agregan al éster de ácido graso o éster mixto ya
15 previamente polimerizado al valor de 3 a 30 veces de la visco-
sidad de partida, libre de hidroxilo, secante y/o semi-secan-
te, después de lo cual se efectúa la reacción con el ácido di-
carboxílico alfa-beta etilénicamente insaturado, respectiva-
mente su anhídrido.

20 La reacción con el componente dienófilo y la ulte-
rior elaboración para obtener aglutinantes solubles en agua
se efectúa análogamente a la solicitud de patente principal.

Los siguientes ejemplos explicarán el invento, sin
limitarle.

25 Ejemplo 1:

a)

450 g de butilfenolresol p-terciario, preparado de
manera conocida de 1 mol de butilfenol p-terciario y 2 moles

30



1 de formaldehído en medio alcalino, se calientan en un adocua
do recipiente de reacción al vacío a 120° C., hasta que una
prueba de la resina a temperatura ambiente es sólida y ya no
es pegajosa. Después se añaden 250 g. de ácido tánico (con -
5 20 - 23 % de contenido de ácido resínico) y la mezcla se ca-
lienta en el plazo de 2 horas a 230° C. Esta temperatura se
mantiene durante una hora. La resina es dura y frágil a tem-
peratura ambiente.

b)

10 Una mezcla de 227 g. de aceite de linaza y 45 g. de
aceite xílico, viscosidad aproximadamente 50 cp/ 20° C. se ca-
lienta a $260 - 270^{\circ}$ C. hasta que la viscosidad importe 600 -
cp/ 20° C. Después se añaden 128 g. del producto la) y 100 g.
de anhídrido de ácido maléico. La mezcla se mantiene a 200° C
15 hasta que el contenido de anhídrido de ácido maléico libre -
haya descendido a 5 % de la cantidad empleada. Entonces se -
agregan 20 g. de aceite xílico. La temperatura de 200° C. se
mantiene hasta que una prueba de la resina, al 60 % en kilol,
haya alcanzado una viscosidad de aproximadamente 1000 cp/ 20°
20 C. Después de ello se enfría y durante 2 horas a 80° C. se ha-
ce reaccionar con una mezcla de 30 g. de agua destilada, 5 g.
de diacetonalcohol y 1 g. de trietilamina. La resina se dilu-
ye con etilenglicolmonoetiléter a 70 % de contenido de cuerpos
sólidos.

25 Para la investigación de la conducta de revestimien-
to electroforético del aglutinante producido, se frotran, so-
bre un triple cilindro, 290 g. de resina al 70 % con 66 g. -
de rojo de óxido de hierro. La pasta de laca se neutraliza -

30

382415



- 5 -

1 con un pH de 6 - 6.8 (medido en solución --
acuosa al 10 %) y con agua destilada se diluye a un contenido
de cuerpo sólido de resina de 10 %. Del baño de laca, así ob-
tenido, de manera conocida, se precipitan electroforéticamen-
5 te, películas, y se estufan.

Examen de la fuerza de dispersión (alcance):

Un cilindro de material plástico de 6 cm. de diáme-
tro y 2 l. de contenido, se llena con el material a investi-
gar. En el fondo del cilindro se encuentra un cátodo en forma
de disco de chapa de hierro con el mismo diámetro. Conectada
10 como ánodo se sumerge una tira de chapa de fleje de 5 cm. de
anchura en el baño de laca. El extremo de la tira está aleja-
do por 2 cm. del cátodo. Las condiciones eléctricas para la
deposición se eligen de tal modo que en el extremo inferior de
15 la tira de chapa resulte un grosor de capa de 20 my. A lo lar-
go de la tira disminuye el grosor de capa con distancia cre-
ciente respecto al cátodo. Se mide el trayecto entre 20 my y
10 my en cm. Cuanto más largo sea este trayecto, tanto mejor
es el alcance del aglutinante.

20 Los valores de alcance para los aglutinantes de los
ejemplos 1 - 4 están reunidos en la Tabla I.

Ejemplo 2

a)

300 g. de butilfenolresol p-terciario (de 1 mol de butilfenol
25 p-terciario y 2 moles de formaldehído) se calientan en 90 mi-
nutos con 300 g. de colofonia, a una temperatura de 230° C.;
esta temperatura se mantiene durante una hora. La resina es
dura y frágil a temperatura ambiente.

30



1 b)

Una mezcla de 250 g. de aceite de linaza y 50 g. de aceite xílico con una viscosidad de aproximadamente 50 $\text{cp}/20^{\circ}\text{C}$. se calienta a $260 - 270^{\circ}\text{C}$., hasta que la viscosidad importa --
5 400 $\text{cp}/20^{\circ}\text{C}$. Entonces se agregan 100 g. del producto 2a) y 100 g. de anhídrido de ácido maléico. La mezcla se mantiene a 200°C . hasta que el contenido de anhídrido de ácido maléico libre haya descendido a 5 % de la cantidad empleada. Entonces se agregan 20 g. de aceite xílico y se mantienen 200°C .
10 hasta que la viscosidad de una solución al 60 % en xilol importe 2.500 $\text{cp}/20^{\circ}\text{C}$. Después de enfriar a 80°C . se hace reaccionar durante 2 horas con una mezcla de 30 g. de agua destilada, 5 g. de diacetonalcohol y 2 g. de trietilamina a 80°C . Se diluye con etilenglicolmonoetiléter a 70 % de contenido --
15 de cuerpos sólidos.

La elaboración para obtener una laca acuosa y la deposición electroforética para la comprobación del alcance se efectúa análogamente al Ejemplo 1.

Ejemplo 3:

20 a)

400 g. de butilfenolresol p-terciario (de 1 mol de butilfenol p-terciario y 2 moles de formaldehído) y 250 g. de un ácido graso dímero con un número de ácido de aproximadamente 185 mg KOH/ y una viscosidad de 4.000 $\text{cp}/25^{\circ}\text{C}$. se calientan a 230°C . La temperatura se mantiene durante una hora. La resina es dura y frágil a temperatura ambiente.

b) Una mezcla de 206 g. de aceite de linaza y 102 g. de aceite de ricino deshidratado se calienta a 260°C . y se mantiene a esta temperatura, hasta que la viscosidad importe 500 $\text{cp}/$

30

382415



- 8 -

1 20° C. Después de enfriar por debajo de 200° C. se agregan -
42 g. del producto 3a) y 100 g. de anhídrido de ácido maléi-
co. La ulterior elaboración se efectúa análogamente al Ejem-
plo 1.

5 Ejemplo 4:

a)

200 g. de butilfenolresol p-terciario (de 1 mol de butilfenol
p-terciario y 2 moles de formaldehído) se condensan previamen-
te, análogamente al ejemplo 1. Entonces se agregan 200 g. de
10 aceite de linaza y 100 g. de colofonia, y la mezcla se calien-
ta a 230° C. La temperatura se mantiene durante una hora. La
resina es dura y frágil a temperatura ambiente.

b)

Una mezcla de 175 g. de aceite de linaza y 175 g. de aceite
15 de ricino deshidratado se calienta a 260° C., hasta que la -
viscosidad importe 900 cp/ 20° C. Después de enfriar por de-
bajo de 200° C. se agregan 150 g. del producto 4a) y 100 g.
de anhídrido de ácido maléico. La ulterior elaboración se efec-
túa análogamente al Ejemplo 1.

20 Comparación de los valores de alcance de los ejem-
plos 1-4 con los ejemplos de la patente principal:

	<u>Alcance en cm.</u>
Ejemplo 1	32
Ejemplo 2	30
25 Ejemplo 3	25
Ejemplo 4	30
Solicitud principal	
Ejemplo 1	18
Ejemplo 2	17
Ejemplo 3	17

30

382415



70

- 9 -

1 Ejemplo 5:

a) 300 g. de p-fenilfenolresol, preparado de manera conocida de 1 mol de p-fenilfenol y 2 moles de formaldehido en medio alcalino, se calientan con 200 g. de ácido graso de aceite -
5 tállico (con 20 - 23 % de contenido de ácido resínico) en 2 -
horas a 230° C. Esta temperatura se mantiene durante una ho-
ra. El producto obtenido tiene, en solución al 80 % en xilol,
una viscosidad de 800 cP/20° C. y un número de ácido de 85 mg
KOH/ de resina sólida.

10 b) Una mezcla de 250 g. de aceite de linaza y 50 g. de acei-
te xílico, viscosidad 50 cP/20° C., se calienta a 260 - 270°
C., hasta que la viscosidad importe 600 cP/20° C. Entonces -
se mezclan agitando 100 g. de producto 5a) y se añaden 100 g.
de anhídrido de ácido maléico. La temperatura de la mezcla se
15 mantiene a 200° C., hasta que el contenido de anhídrido de -
ácido maléico libre haya descendido a 5 % de la cantidad em-
pleada. Entonces se agregan 20 g. de aceite xílico y se man-
tiene una temperatura de 200 - 210° C. hasta que la viscosi-
dad de una solución al 60 % en etilenglicolmonoetilacetato
20 importe 500 cP/20° C. La ulterior elaboración se efectúa -
análogamente al ejemplo 1.

Ejemplo 6:

a) 160 de un copolimerizado de estirel-alilalcohol con un pe-
so molecular de 1.500 y un peso equivalente de hidroxilo de -
25 320 se calienta a 240° C. con 350 g. de ácido graso de aceite
tállico, en lo que el agua producida se elimina acentrópicamen-
te con xilol. Cuando el número de ácido de la mezcla ha osido

30

POOR
QUALITY

382415



1970

- 10 -

1 a 75 mg. KOH/g. se hace descender la temperatura a 160° C. En
el transcurso de 2 horas se añaden a gotas 250 g. de butilfenol
nolresol p-terciario (de 1 mol de butilfenol p-terciario y 2
moles de formaldehído). La temperatura después de ello en una
5 hora se aumenta a 230° C. y se mantiene durante 1 hora. El
producto producido, en solución al 70 % en xilol tiene una
viscosidad de 550 cP/ 20° C. El número de ácido importa 50
mg KOH/g. de resina sólida.

10 b) Una mezcla de 500 g. de aceite de linaza y 100 g. de acei-
te xílico, viscosidad 50 cP/20° C., se calienta de 260 a 270°
C. hasta que la viscosidad importe 450 cP/20° C. Entonces se
añaden 200 g. del producto 5a) y además 200 g. de anhídrido
de ácido maléico. La temperatura de la mezcla se mantiene a
200° C. hasta que el contenido en anhídrido de ácido maléico
15 libre haya descendido a 5 % de la cantidad empleada. Entonces
se añaden 40 g. de aceite xílico y se mantiene una temperatu-
ra de 200 - 210° C. hasta que la viscosidad de una solución
al 60 % en etilenglicolmonoetileracetado importe 600 cP/20°
C. La ulterior elaboración se efectúa análogamente al Ejemplo
20 1.

Ejemplo 7:

a) 130 g. de un bisfenol-poliglicidiléter con un equivalente
de epóxido de 190, se calientan a 250° C. con 400 g. de áci-
do graso de aceite de linaza y 0,7 g. de octoato de estaño,
25 eliminándose el agua de reacción con xilol azeotrópicamente.
Cuando el número de ácido de la mezcla ha descendido a 10 mg
KOH/g., la temperatura se baja a 160° C. En el transcurso de
2 horas se añaden a gotas 175 g. de butilfenolresol p-tercia

30

332415



- 11 -

1 -rio (de 1 mol de butilfenol p-terciario y 2 moles de formal-
dehido). La temperatura después de esto, en una l hora, se --
aumenta a 230° C. y se mantiene una hora. El producto obteni-
do tiene una viscosidad de 400 cP/20° C., al 70% en xilol. -
5 El número de ácido importa 8 mg. KOH/g.
b) Una mezcla de 308 g. de aceite de linaza y 62 g. de acei-
te xílico, viscosidad 50 cP/20° C., se calienta a 260 - 270°
C., hasta que la viscosidad haya alcanzado 500 cP/20° C. En-
tonces se añaden 80 g. del producto 7a) y se revuelven dentro
10 100 g. de anhídrido de ácido maléico. La temperatura se mantie-
ne a 200° C. hasta que el contenido de anhídrido de ácido ma-
léico libre haya descendido a 5 % de la cantidad empleada. En-
tonces se añaden 20 g. de aceite xílico y se mantiene 200-210°
C. hasta que la viscosidad de una solución al 60 % en xilol -
15 haya alcanzado 1000 cP/20° C. La ulterior elaboración se efec-
túa análogamente al Ejemplo 1.

- o - o -

N O T A

20 El presente Certificado de Adición consta de las -
siguientes reivindicaciones:

1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 360.419 por "Procedimiento para la preparación -
25 de revestimientos diluibles en agua para electroforesis", en
que los revestimientos se componen de:

1º agua,

2º un disolvente, tolerante de agua, que con prefe-
rencia no contiene grupos de hidroxilo primarios,

30

382415



1970

- 12 -

1 3º jabones de amoniaco y/o de amina, solubles en ta
les disolventes y/o en agua, de productos de condensación de
10 - 25 % de peso de un ácido dicarboxílico alfa-beta etilénic
camente insaturado, respectivamente su anhídrido, ventajosa--
5 mente 15-20 % de peso y 75-90 % de peso, preferentemente 80 -
85 % de peso de un éster de ácido graso o éster mixto de estos
ácidos grasos con ácidos resínicos libre de hidroxilo, secan-
te y/o semi-secante, prepolimerizado a 3 - 30 veces el valor
de la viscosidad de partida, caracterizadas porque el produc-
10 to de condensación en 3º es un aducto de un ácido dicarboxíli
co alfa-beta etilénicamente insaturado, respectivamente su an
hídrido, y una mezcla de un éster de ácido graso, polimeriza-
do previamente, con un producto de reacción entre un alquilfe
nolresol y/o arilfenolresol y/o aralquilfenolresol y un ácido
15 graso insaturado y/o ácido resínico y/o sus ésteres con alco-
holes movalentes o polivalentes.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracteriza-
das porque la mezcla, que llega a la aducción se compone de -
50 - 90 % de peso, preferentemente 65 - 85 % de peso de éster
20 de ácido graso previamente polimerizado y 10 - 50 % de peso,
preferentemente 15 - 35 % de peso del producto de reacción de
fenolresol y ácido graso insaturado y/o ácido resínico y/o --
sus ésteres.

3.- Mejoras según las reivindicaciones 1 y 2, carac
25 terizadas porque el fenolresol es preferentemente un alquilfe
nolresol.

4.- Mejoras según las reivindicaciones 1 a 3, carac
terizadas porque el producto de reacción se compone de 30 -

382415



- 13 -

1 75 % de peso de alquifanfenolresol, con preferencia, butilfenol
resol p-terciario y 25 - 70 % de peso de ácidos grasos insatu
rados y/o ácidos resínicos y/o sus ésteres.

5 5.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente
principal nº 360.419 por "Procedimiento para la preparación -
de revestimientos diluibles en agua para electroforesis".

Según se describe y reivindica en la adjunta memo-
ria descriptiva que consta de trece páginas foliadas y escri-
tas a máquina por una sola de sus caras.

10

Madrid, 4 Agosto 1970

CARLOS ROEB

15

20

25

30