

BE 14'654
EX-CH

407890

14 OCT 1971



407890

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

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

GEORG FISCHER AKTIENGESELLSCHAFT y DR.
WALTER MÁDER, LACK- UND FARBENFABRIK
AKTIENGESELLSCHAFT

entidades suizas, domiciliadas respectiva
mente en Schaffhausen, Suiza y Baden, Sui
za, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE RE-
CUBRIMIENTOS"

= = = = =

Inventor: Hans-Jochen Wagner

Prioridad: Solicitud de patente en Suiza nº
15'010/71 de fecha 14 octubre
1971.

407890



Int. Cl.²: C23B

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la elaboración de recubrimientos, particularmente re cubrimientos de lacas de resinas sintéticas sobre piezas de trabajo eléctricamente conductoras mediante electroforesis, las cuales se sumergen conectadas como electrodo en un baño de inmersión que presenta una solución acuosa o dispersión de un aglomerante. - - - - -

Es conocido el procedimiento de aplicar recubrimien-
 10. tos, particularmente recubrimientos de lacas de resinas sinté-
 ticas, sobre piezas de trabajo eléctricamente conductoras, su
 mergiéndolas en una solución, suspensión o dispersión de un
 aglomerante, el cual contiene generalmente grupos carbóxilo,
 en agua, conectándose la pieza de trabajo por ejemplo en el
 15. polo positivo, y la pared del recipiente, configurada como
 contraelectrodo, en el polo negativo de una fuente de tensión
 continua. Observando determinadas condiciones, como densidad
 de la corriente, temperatura del baño, tiempo para el recubri-
 miento, cuerpos sólidos del baño, las partículas de laca ne-
 20. gativamente cargadas se depositan sobre la pieza de trabajo,
 formándose una película insoluble en agua de un espesor deter-
 minado, por ejemplo de 20 a 30 μ m aproximadamente, y un conte-
 nido de cuerpos sólidos superior al 90%, que a temperaturas

407890

14 OCT.



más elevadas se transforma por reticulación en un recubrimien
to insoluble, de buena adherencia y ampliamente exento de po
ros. - - - - -

- Este procedimiento de lacado se ha asegurado, bajo
5. la denominación de electroforesis o lacado eléctrico por in
mersión, un amplio campo de utilización en virtud de consi-
derables ventajas en comparación con los métodos de aplica-
ción corrientes. Así es posible, por ejemplo, conseguir tam
bién un recubrimiento uniforme de esquinas y bordes, así como
10. de lugares difícilmente accesibles de la pieza de trabajo.
Es posible aplicar el recubrimiento dentro de un espacio de
tiempo breve, por ejemplo en 1 a 2 minutos solamente, y debi
do a su uniformidad no presenta ninguna tendencia a la for-
mación de ondulaciones o gotas. Es particularmente ventajoso
15. el manejo sin peligro de la laca diluída en agua, por lo que
no existe prácticamente ningún peligro de incendio. - - - -

- Los recubrimientos de protección obtenidos de esta
manera son objeto de diversas exigencias según el fin para
el que han de ser utilizados posteriormente. En la industria
20. del automóvil, por ejemplo, se encuentra en primera línea la
protección contra la corrosión. Frecuentemente se trata tam-
bién de la uniformidad del lacado, que proporciona un buen
aspecto a las piezas de trabajo recubiertas y que por cuyo
motivo otorga al procedimiento eléctrico por inmersión la
25. preferencia ante otros procedimientos de aplicación. - - -

A pesar de las ventajas de los procedimientos cono

407890

44 OCT



cidos de lacado eléctrico por inmersión, existen también para los mismos ciertos límites, por ejemplo en lo que se refiere a la resistencia al agua caliente. Con el fin de obtener recubrimientos resistentes a la acción alternativa o constante de agua caliente o fría que pueda contener sales disueltas en la misma, se requieren normalmente recubrimientos exentos de poros de más de $100\mu\text{m}$, en cuyo caso los aglomerantes utilizados deben ser de escaso hinchamiento y resistentes a la hidrólisis. Este es el motivo por el cual los tratamientos conocidos de lacado eléctrico por inmersión no han logrado introducirse por ejemplo en los accesorios de tuberías y en otras piezas de las mismas. - - - - -

La presente invención se plantea el problema de crear un procedimiento para la elaboración de recubrimientos, particularmente recubrimientos de lacas de resinas sintéticas, sobre piezas de trabajo eléctricamente conductoras mediante electroforesis que no presente las limitaciones de los procedimientos conocidos de lacado eléctrico por inmersión, sino que se puedan conseguir con el mismo recubrimientos resistentes, particularmente contra la acción de agua caliente o fría, de espesor substancialmente más reducido, por ejemplo de 20 a $40\mu\text{m}$ aproximadamente, de manera que pueda utilizarse en accesorios de tuberías y otras piezas de las mismas como recubrimiento de protección resistente e insensible. La resistencia del recubrimiento deberá estar asegurada aún en el caso de varios años de exposición a la atmósfera húmeda y, por lo demás, el recubrimiento deberá presentar

407890

14 OCT



una buena adherencia, ser resistente a los golpes y a los rasguños, no desconcharse y no ser objeto de reparos desde el punto de vista toxicológico para que tales recubrimientos puedan utilizarse, aparte de otras aplicaciones, particularmente en tuberías de transporte de medios puros. - - - - -

5.

Este problema se resuelve según la invención por un procedimiento de la clase descrita al principio, porque se adiciona al aglomerante un aditivo del 0,05 al 5% en peso de un quelato de titanio. - - - - -

10. Las películas de laca conocidas que pueden depositarse electroforéticamente, que reticulan por secado oxidativo y/o por reacción y que contienen grupos reactivos, resultan por lo menos parcialmente destruidas ya al cabo de poco tiempo de someterlas a agua caliente. Esta resistencia relativamente reducida está seguramente relacionada con el elevado contenido de grupos que facilitan la solubilidad, como grupos hidróxilo y carboxilo, en el aglomerante diluible en agua. - - - - -

15.

Es conocido el procedimiento de utilizar como coagentes de reacción en lacas convencionales, no diluibles en agua, además de los medios reticulantes mencionados, compuestos orgánicos de titanio del tipo $Ti(OR)_4$, denominados en muchos casos ésteres del ácido titánico. Se consigue con ello, según el aglomerante, una resistencia mejorada a las temperaturas elevadas o también una resistencia mejorada contra la acción de los productos químicos y del agua. - - - - -

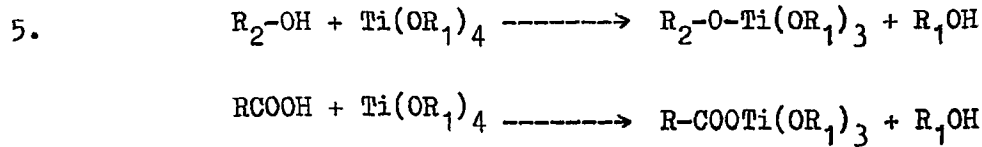
20.

25.

407890 OCT.



Sobre las reacciones que tienen lugar en la reticulación se puede decir, en principio, que tanto grupos hidróxilo como también grupos carboxilo pueden reaccionar con el titanato de acuerdo con el esquema siguiente: - - - - -

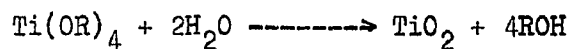


Como quiera que estas reacciones pueden continuar bajo substitución de los restantes grupos alcoxi, se producen de este modo compuestos reticulados que se caracterizan por una gran estabilidad. - - - - -

10.

Un inconveniente decisivo para la utilización de los compuestos orgánicos de titanio en lacas de aplicación eléctrica por inmersión es su extraordinaria reactividad. Los titanatos mencionados reaccionan por ejemplo con ácidos poli carbónicos mediante gelificación inmediata. Bajo la acción del agua se hidrolizan inmediatamente los compuestos correspondientes: - - - - -

15.



Por este motivo no cabe utilizar los ésteres normales monómeros o polímeros de titanio en aglomerantes acuosos. - - - - -

20.

También es conocido, además, el procedimiento de obtener de los titanatos altamente reactivos mencionados, me-

407890



5. diante formadores de complejos adecuados, unos complejos de titanio estables y que no se hidrolizan o que solamente se hidrolizan muy despacio, que se designan generalmente por quelatos. Estos quelatos parcialmente hidrosolubles se utilizan por ejemplo en pinturas de dispersión, proporcionando a las pinturas fabricadas con ellos una viscosidad estructural (tixotropía). En virtud de su estabilidad, este efecto permanece durante un largo período de tiempo. - - - - -

10. Se ha descubierto ahora sorprendentemente que estos quelatos son adecuados como medios reticulantes para aglomerantes diluibles en agua a pesar de su reactividad extraordinariamente rebajada. - - - - -

15. Mediante el adiconamiento de estos quelatos se consigue una mejora extraordinaria de la resistencia al agua en una pluralidad de aglomerantes adecuados, dispersables en agua y electroforéticamente depositables con los grupos funcionales correspondientes, ya en espesores de capa de tan solo 20 a 30 μ m. - - - - -

20. Así, pues, con el fin de obtener películas más resistentes después del secado en la estufa mediante resinas con contenido de grupos carboxilos, diluibles en agua y electroforéticamente depositables sobre todo más resistentes contra la influencia de agua caliente, se mezcla quelatos de titanio hidrosolubles o insolubles en agua con la resina orgánica antes de la dilución o dispersión en agua. Estos quelatos migran en el campo eléctrico conjuntamente con el aglo-

407890

14



merante de aniones activos y se depositan conjuntamente con la resina sobre el objeto a lacar. Durante el secado en la estufa, el quelato reacciona con la resina, resultando una película muy resistente. En virtud de su insensibilidad contra las influencias hidrolíticas, estos quelatos son particularmente adecuados, al contrario de lo que sucede con los ésteres del ácido titánico no quelatizados, como medios reticulantes para lacas diluibles en agua, debido a que los baños preparados con ellos presentan una estabilidad muy buena. -----

5.

10.

El baño de inmersión puede contener de modo conocido pigmentos y/o extensores, por ejemplo talco o sulfato de Ba, así como silicatos naturales o sintéticos, por ejemplo bentonita. -----

15. En los siguientes ejemplos se explica la invención a la luz de unas fórmulas de orientación, sin que la invención quede limitada a los mismos. -----

Ejemplo 1

20. Una resina acrílica modificada con aceite, que se encuentra disponible como solución acuosa al 10% en peso y que está neutralizada con el 3% en peso, en relación con cuerpos sólidos, de KOH, y que contiene el 5% en peso de un quelato de titanio hidrosoluble (Tyzor LA de Du Pont), se aplica electroforéticamente sobre una pieza de trabajo tratada con

25. fosfato de cinc con una tensión de 100 a 150 voltios. La ope

407890



5. ración se repite a título comparativo sin adiconamiento de quelato de titanio. Las dos muestras se secan durante 20 minutos en la estufa a 200°C aproximadamente. Bajo el influjo de agua caliente (60°C) durante 10 días, la película de laca sin quelato de titanio resulta ampliamente destruída. La muestra con quelato de titanio, en cambio, permanece intacta. - - - - -

Ejemplo 2

10. Un baño para el lacado eléctrico por inmersión, comprendiendo el 7% en peso de una resina alquídica, neutralizada con el 7% en peso, en relación con cuerpos sólidos, el 2% en peso de dióxido de titanio, el 1% en peso de óxido de hierro rojo y el 1% en peso de un quelato de titanio insoluble en agua (Tyzor OG de Du Pont), se utiliza para el lacado de

15. cuerpos de muestra tratados con fosfato de cinc. Con una tensión de 80 a 120 voltios durante 1 a 2 minutos queda depositada una película con un espesor de película seca de 20 a 30 μm. Después del secado en la estufa durante 30 minutos aproximadamente a 200°C resulta un recubrimiento que es resistente

20. al agua caliente. Una muestra comparativa sin adiconamiento de quelato presenta ya al cabo de poco tiempo el desprendimiento completo de la película de laca del cuerpo de ensayo. - - - - -

Ejemplo 3

25. Un baño de lacado eléctrico por inmersión, el cual

407890



5. contiene el 6,5% en peso de un éster de epóxido, neutralizado con el 5% en peso, en relación con cuerpos sólidos, de di metilaminoetanol, el 3% en peso de dióxido de titanio, el 0,5% en peso de óxido de cromo verde, así como el 0,3% en peso de quelato de titanio (hexilenglicoltitanato de la Titanium Intermediates Ltd.), se utiliza para el lacado de cuerpos de muestra tratados con fosfato de cinc. Con una tensión de 100 a 200 voltios durante 1 a 2 minutos se obtiene un espesor de película seca de 20 a 30 μ m. Después del secado en

10. la estufa durante 25 minutos a 230°C se obtiene una película, la cual es resistente a la acción permanente de agua en ebullición. Sin quelato de titanio resulta una película que ya al cabo de poco tiempo en agua en ebullición presenta intensas formaciones de hinchamientos. - - - - -

15. En lo que se refiere a más aglomerantes véase la bibliografía siguiente: - - - - -

1. Dr. M. W. Ranney, Electrodeposition and Radiation Curing of Coatings 190. - - - - -
 2. Hoja informativa de la Shell Chemicals (Mayo 1971) Epicote Resins. - - - - -
- 20.

Se encuentran ejemplos de ésteres de epóxido en (1.) pág. 96/97, Examples 1 - 3, y en (2.), ejemplos de resinas acrílicas en (1.) pág. 93/94, Examples 1 - 6, y ejemplos de resinas alquídicas en (1.), pág. 88, Examples 1 -5. - - - - -

407890

140



N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

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

- 5. 1.- Procedimiento para la elaboración de recubrimientos, particularmente recubrimientos de lacas de resinas sintéticas sobre piezas de trabajo eléctricamente conductoras mediante electroforesis, caracterizado porque, sumergiéndose las piezas conectadas como electrodo en un baño de inmersión que presenta una solución acuosa o dispersión de un aglomerante, se adiciona al aglomerante un aditivo del 0,05 al 5% en peso de un quelato de titanio. - - - - -
- 10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona como aditivo un quelato de titanio hidrosoluble. - - - - -
- 15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona como aditivo un quelato de titanio insoluble en agua. - - - - -
- 20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza como aglomerante un éster de resina epóxido. - - - - -
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se recubren accesorios de tuberías y de otras

407890

14 0



piezas de las mismas. -----

6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA ELABORACION DE RECUBRI-
MIENTOS". -----

5. Todo ello conforme se describe y reivindica en la
presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y meca-
nografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 14 OCT 1972

P. A. M. CURELL SUÑOL

Man. L. Mañá

mpm.

MM