

F.C. 27-VI-75

416560



1973

PATENTE DE INVENCION

Le A 14 537-Sp.

Int. Cl. C09D

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LACAS DE ELEC  
TROI~~N~~MERSION ANIONICAS

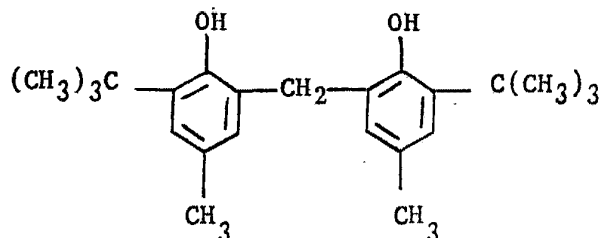
-----

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.

-----

La invención se refiere a lacas de electroinmer  
sion aniónicas que contienen 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-  
terc.butil-fenil) de fórmula

416560<sup>2</sup>



5. Las lacas de electroinmersión aniónicas son dispersiones acuosas o soluciones de resinas formadoras de película que contienen grupos carboxilo y que, como mínimo parcialmente, están neutralizadas con bases, preferentemente amoniacco o aminas. Las resinas se precipitan con ayuda de la corriente eléctrica sobre objetos conductores que se han introducido en las lacas y que se conectan como ánodos. Después de la precipitación las resinas se cochuran.

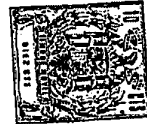
10. Como resinas formadoras de películas se emplean preferentemente materias primas fuertemente insaturadas que se obtienen por adición de ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados o sus derivados con aceites naturales o sintéticos olefinicamente insaturados, efectuándose en muchos casos ulteriores modificaciones para lograr propiedades especiales.

15. Tales resinas fuertemente insaturadas se pueden obtener, por ejemplo, como sigue:

20. a) Aceites secantes o semisecantes, que contienen enlaces dobles conjugados o aislados, se hacen reaccionar con ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados o sus derivados, preferentemente anhídrido de ácido maléico. Para la mencionada reacción se pueden emplear también los ácidos grasos de los



5. aceites secantes o semisecantes o resinas alquídicas que han sido modificados con los aceites o ácidos grasos. Estos productos de adición se pueden modificar ulteriormente por reacción con aromatos de vinilo, preferentemente estireno, viniltolueno (véase la patente US 3 230 162 y 3 518 213).
10. b) Un anhídrido olefinicamente insaturado, por ejemplo anhídrido de ácido maléico, se hace reaccionar con un polibutadieno de peso molecular relativamente bajo. Como polibutadienos entran en consideración aquellos con preferentemente estructura 1,2 y también 1,4 (véase la patente US 3 518 213, patente alemana 1 219 684 y patente francesa 1 509 692).
15. c) Los polímeros de dienos se hacen reaccionar con ácidos grasos y/o ácidos resínicos con enlaces dobles aislados o conjugados que se obtienen de aceites naturales o sus productos de ennoblecimiento (véase DOS 1 920 496).
20. d) Se hacen reaccionar un 10 a 70 % en peso de un éster de ácido graso insaturado, un 5 a 20 % en peso de anhídrido de ácido maléico y un 85 a 10 % en peso de aceite de polibutadieno de peso molecular relativamente bajo. Se emplea preferentemente un aceite de polibutadieno con preferentemente estructura 1,4-cis. En caso dado se puede agregar un monómero insaturado, tal como estireno, de manera que el producto de reacción antes mencionado contenga un 5 - 40 % en peso de monómero insaturado (véase DOS 2 016 223 y sol. de patente alemana P 21 16975.5)
- 25.
- 30.



Estas resinas se pueden modificar por reacción con resinas de fenol-formaldehído reactivas al aceite (véase la solicitud de patente alemana P 20 38768.2).

5. Una desventaja de estas materias primas para lacas fuertemente insaturadas es la oxidación progresiva que frecuentemente se observa al almacenar los productos lacados al aire, que puede conducir a fragilizaciones y pérdida del efecto protector contra la corrosión, originalmente bueno.

10. Se ha descubierto ahora que se pueden obtener unos lacados especialmente resistentes a la corrosión y estables al envejecimiento a partir de lacas de electroinmersión aniónicas a base de polímeros fuertemente insaturados como aglutinante si a las lacas de electroinmersión se les agrega adicionalmente 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc.butil-fenol).

15. Los aglutinantes para las lacas de electroinmersión, en las cuales los aditivos según la presente invención muestran una eficacia especialmente buena, son los polímeros diluibles en agua a base de los aceites de polibutadieno modificados antes mencionados y especialmente los aglutinantes que se evidencian en DOS 2 016 223 y en las solicitudes de patente alemanas P 20 38768.2 y P 21 16975.5.

20. Era sorprendente y no de prever que el aditivo insoluble en agua y presente en cantidades tan pequeñas se pudiera precipitar en el ánodo junto con los aglutinantes de la laca de electroinmersión acuosa anódicamente precipitable y entonces, en forma imprevisible, mejorase la estabilidad al envejecimiento de los revestimientos, así como la protección contra la corrosión.

25. La cantidad de adición óptima se puede determinar mediante simples ensayos. En muchos casos se logran ya unos  
30.



resultados muy buenos con aditivos de un 0,01 a 0,1 % referido a las lacas de electroinmersión acuosas que contienen aproximadamente un 10 % de aglutinante.

EJEMPLO

5. 3230 g de aceite de polibutadieno con más de un 70 % de estructura 1,4-cis, una viscosidad de aproximadamente 8 Poise a 20°C y un índice de iodo de unos 450 y 1064 g de aceite de soja se calientan juntos en una atmósfera de nitrógeno a 260°C hasta que una muestra tenga una viscosidad de 42 segundos (al 70 % en xileno, DIN 53211).
10. 3921 g del producto de reacción se mezclan entonces con 11,2 g de una solución al 50 % de naftenato de cobre (contenido en cobre un 10 %) en bencina de laca (p.eb. 140 a 190°C). El preparado se agita durante media hora a 130°C y después de agregar 610 g de anhídrido de ácido maléico se calienta a 170°C en una atmósfera de nitrógeno hasta que una solución en xileno al 70 % del producto tenga una viscosidad de 270 segundos (DIN 53 211). El índice de ácido asciende entonces a 120. 3650 g del preparado se mezclan entonces en una atmósfera de nitrógeno bajo agitación a 140°C, en el plazo de 45 minutos, con 195 g de estireno. Se agita a 140°C hasta que una solución al 50 % en xileno del producto tenga una viscosidad de 33 segundos (DIN 53 211). El preparado se calienta entonces a 180°C y a esta temperatura se mantiene hasta tener una viscosidad de 110 segundos (al 50 % en xileno, DIN 53211). El producto tienen entonces un índice de ácido de 104, un contenido en materia sólida de un 99 % y a 20°C una viscosidad de unos 60.000 Poise (La viscosidad se midió con una tensión de empuje de 5.000 dyn/cm<sup>2</sup>).
15. 3292 g del producto polímero se mezclaron a 95°C
20. en presencia de cantidades catalíticas de trietilamina con
- 25.
- 30.

416560



- 6 -

una mezcla de 395 g de etilenglicolmonobutiléter y 82 g de agua destilada y se agitó durante 30 minutos a esta temperatura. Después de enfriar se agitó el preparado con otros 395 g de etilenglicolmonobutiléter. La solución de resina tenía entonces un contenido en materia sólida de aproximadamente un 80 %. El índice de ácido, referido al aglutinante, ascendió entonces a unos 99.

Este preparado se denomina a continuación "solución de aglutinante".

De esta solución se preparan lacas de electroinmersión de la siguiente composición:

	Ensayo comparativo	Preparado según la presente invención
"Solución aglutinante"	10.700	10.700
Trietilemina	0.954	0.954
2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc.butil-fenol)	-	0.083
Pigmento de dióxido de titanio (Bayertitan R-KB-2)	0.980	0.980
Pigmento de silicato de aluminio <sup>1)</sup> (ASP 100)	0.490	0.490
Hollín (L-Russ T) <sup>2)</sup>	0.200	0.200
Agua destilada	86.676	86.593
	100.000	100.000

1)  
Suministrador : MINERALS AND CHEMICAL DIVISION  
Mento Park, New Jersey, USA

2)  
Suministrador : DEGUSSA



Valor pH : 8,7 aproximadamente  
 Volúmen al granel : 7,6 a 7,8 cm<sup>3</sup>/g  
 Peso aparente : 135 a 145 g/litro  
 Humedad máxima : 6 % H<sub>2</sub>O  
 Peso específico : 1,4

Como condición de precipitación para el lacado por electroinmersión se seleccionó una temperatura del baño de 30°C, un tiempo de recubrimiento de 2 minutos y una corriente continua con una tensión de 450 Voltios. Como cuerpo de ensayo se empleó chapa fosfatada. La artesa de lacado por electroinmersión tenía una capacidad de 3 litros; la separación de electrodos ascendió a 6 cm.

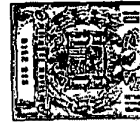
Las capas de ensayo recubiertas de laca de electroinmersión se coccharon a continuación durante 30 minutos a 170°.

	Ensayo comparativo	Ejemplo según la invención
Ensayo de esparción de sal ASTM después de envejecer el lacado 1 hora a 130°C	húmedo 20-35 <sup>x</sup> mm	6 - 10 mm
y una carga en el ensayo de esparción de sal de 168 horas	seco 6 - 7 <sup>x</sup> mm	4 - 5 mm

x) Los lacados se comprueban en estado húmedo y en estado seco. La indicación en mm indica hasta donde, a partir del corte en cruz, se puede soltar el lacado de su base.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas



- son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente, presentada en Alemania, bajo el número P 22 32 918.6, de 5
5. de julio de 1972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE LACAS DE ELECTROINMERSION ANIONICAS, caracterizándose por lo siguiente:
10. te:
- 1ª.- Procedimiento para la obtención de lacas de electroinmersión aniónicas, conteniendo polímeros a base de restos de hidrocarburo insaturado, caracterizado por
15. que en las lacas de electroinmersión se incorpora adicionalmente 2,2'-metilen-bis-(4-metil-6-terc.butil-fenol).
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como aglutinante se incorporan polibutadienos que se han modificado por reacción con un anhídrido de ácido carboxílico olefínicamente insaturado y/o con
20. ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos con enlaces dobles aislados o conjugados.
- 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque como aglutinante se emplean aceites de polibutadieno modificados.
25. 4ª.- Procedimiento para la obtención de lacas de electroinmersión aniónicas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

416560



- 9 -

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

Madrid, - 3 JUL. 1973  
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GÓMEZ ACEBO Y ROJAS  
P. R. Firmado: L. Costa Fernández