



PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:		
(21) NUMEROS	(22) FECHA	(23) PAIS
PV. 73.06962	27 de febrero de 1.973	FRANCIA
PV. 73.22889 (adición)	22 de junio de 1.973	FRANCIA
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
(64) TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE ADICION A BASE DE DIENOS POLIMERIZADOS Y ACIDOS POLICARBOXILICOS, DESTINADOS A COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO HIDROSOLUBLES Y DE APLICACION POR ELECTRODEPOSICION.		
(71) SOLICITANTE(S)		
CHARLES SCHEIN, y JEAN-JACQUES LE MINEZ, ambos de nacionalidad francesa.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
el 1º en: 52, avenue Foch, 75016 Paris, y el 2º en: 7, rue Mansart 91540 Mennecy, respectivamente en Francia.		
(72) INVENTOR(ES)		
los mismos solicitantes		
(73) TITULAR(ES)		
(74) REPRESENTANTE		
GOMEZ-ACEBO		

PATENTE DE INVENCIÓN

1000.C124.12E.1/1a.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE ADICION
A BASE DE DIENOS POLIMERIZADOS Y ACIDOS POLICARBOXILICOS,
DESTINADOS A COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO HIDROSOLUBLES
Y DE APLICACION POR ELECTRODEPOSICION.

Solicitante: CHARLES SCHEIN y JEAN-JACQUES LE MINEZ, ambos
de nacionalidad francesa, residente: el 1º en
52, avenue Foch, 75016 Paris y el 2º en: 17, rue
Mansart, 91540 Mennecy, respectivamente en Fran
cia.

La presente invención se refiere a la obtención
de productos de revestimiento diluibles en agua, des
tinados a ser aplicados a soportes electroconductores
o no por las técnicas clásicas de aplicación y por la
técnica de electrodeposición.



La invención se refiere más particularmente a un procedimiento de preparación de un producto de revestimiento obtenido por adición de un dieno polimerizado y de un ácido policarboxílico etilénicamente insaturado o del anhídrido correspondiente.

Se conocen estas reacciones de adición que utilizan la clásica reacción de Diels Adler y llevan particularmente a los aceites maleinizados obtenidos por adición de anhídridos maleico y triglicéridos insaturados, polimerizados o no, y a las "resinas maleicas" obtenidas por adición de anhídrido maleico y ácido abiético, los isómeros de este ácido, o ambos.

Estos diferentes productos se utilizan ordinariamente en la industria de los revestimientos de superficie en forma organo-soluble o hidro-soluble. Más recientemente, se ha propuesto sustituir por polímeros de diolefinas los triglicéridos o sus polímeros en las reacciones de adición con los ácidos policarboxílicos insaturados. Así, la patente francesa N. 1.509.692 describe un producto de revestimiento hidrosoluble obtenido a partir de polímeros o de copolímeros de diolefinas conjugadas de fuerte contenido de configuración 1,4 y de un ácido dicarboxílico insaturado.

La patente francesa N. 1.467.595 describe un procedimiento de preparación de un producto de adición por combinación de un polibutadieno líquido y del anhídrido maléico.

Los diferentes productos de reacción obtenidos por los procedimientos que se acaban de describir pueden ser utilizados en la técnica de la electrodeposición como



aglutinantes diluibles en agua.

Estos productos, cuando se utilizan según esta técnica de electrodeposición, después de adecuada pigmentación, llevan a películas de electrodeposición de espesor excesivo, con aspecto de superficie de desigual calidad, limitada estabilidad y propiedades mecánicas insuficientes.

Para remediar estos inconvenientes se propone en la patente americana N. 3351.675 modificar un aducto polibutadienoanhídrido maléico con una resina fenólica no termo-reactiva.

En la patente francesa N. 2.013.612 se describe la preparación de un producto hidrosoluble de revestimiento constituido por un aducto polibutadieno-anhídrido maléico, uno o varios compuestos fenólicos termorreactivos y eventualmente uno o varios compuestos hidroxilados.

Estos diferentes productos de revestimiento acuden a procedimientos de preparación prolongados y delicados. Si bien la técnica de formación del aducto es simple y rápida, no puede decirse lo mismo de los compuestos fenólicos, termorreactivos o no.

En conclusión, los diferentes procedimientos conocidos, y anteriormente descritos, de preparación de productos de revestimiento diluibles en agua presentan al menos uno de los siguientes inconvenientes:

- La realización del procedimiento es larga, difícil, y por consiguiente costosa, y puede exigir varios compuestos de base.

- La lámina de electrodeposición obtenida con la aplicación del producto de revestimiento con la técnica



de electrodeposición no es satisfactoria desde el punto de vista del estado de la superficie, tersura, dureza y protección de la superficie contra la corrosión.

5 Se conocen igualmente otros procedimientos de preparación de productos de revestimiento que presentan también estos inconvenientes.

10 En la patente americana N. 2.812.371 se describe un procedimiento de preparación de un aceite secante, copolímero de diolefinas y de ciclodiolefinas. Posteriormente se puede añadir anhídrido maléico, en pequeñas dosis, para mejorar la propiedad humectante de los pigmentos.

15 No obstante, el aceite secante obtenido por este procedimiento no puede ser diluido ni hacerse soluble en agua. Por otra parte, este aceite secante no está destinado a ser aplicado por el procedimiento de electrodeposición.

20 En la patente francesa N. 2.033.758, se describe un producto de revestimiento diluible en agua, utilizable en los barnices o pinturas aplicados por electrodeposición. Este producto se obtiene por adición de compuestos etilénicos dicarboxílicos y de polibutadienos.

25 Por último, la patente inglesa N. 1.102.652 describe un producto de revestimiento soluble en agua, a base de un producto de adición de un compuesto dicarboxílico $\alpha \beta$ insaturado y de un polímero diolefinico. Se cita como diolefina el butadieno y el isopreno. Los comonomeros que pueden ser copolimerizados a las diolefinas son el estireno, el acrilonitrilo y la α -olefina.

30 La invención se propone remediar estos inconvenientes citados, proponiendo un producto de revestimiento hi-



5 drosoluble de comportamiento ejemplar, suficiente ante estable ante la oxidación, perfectamente reproducible y que presenta notable propiedades de electrodeposición.

5 La puesta en práctica del procedimiento según la invención es más fácil que la de los procedimientos conocidos hasta ahora y la lámina de electrodeposición obtenida con la aplicación de la técnica de electrodeposición es de mejor calidad.

10 Los resultados se alcanzan haciendo intervenir en una composición diolefina-anhídrido maléico un polimerizado de ciclodieno de débil insaturación y de bajo peso molecular.

15 El procedimiento según la invención se caracteriza por el hecho de que, en primer lugar, se mezclan al menos un polialcadieno líquido de peso molecular comprendido entre 500 y 5000 y al menos o policicloalcadieno sólido de peso molecular comprendido entre 700 y 800 y de una temperatura de fusión de bola y anillo comprendida entre 70 y 100°C, se enfría esta mezcla y se la mantiene a continuación a una temperatura sensiblemente constante añadiéndose finalmente al menos un ácido policarboxílico insaturado o un anhídrido de ácido policarboxílico insaturado.

20 De la característica principal se desprende que el producto de adición se obtiene a partir de un polímero sólido. Este polímero contiene un policicloalcadieno.

25 Las demás características de la invención se desprende de la descripción que sigue.

30 Un producto de adición soluble en agua después de neutralización y conteniendo radicales carboxilos libres



se obtiene por el procedimiento según la invención, en el que:

5 En primer lugar se asocia al menos un polialcadieno en estado líquido y bajo peso molecular con un polímero sólido de temperatura de fusión de bola y anillo comprendida entre 70 y 100°C, compuesto principalmente de policicloalcadieno y eventualmente, en menor proporción, de al menos un polialcadieno. La relación ponderal polialcadieno líquido/policicloalcadieno sólido está comprendida entre el 60 y el 95 %. La temperatura de reacción está comprendida entre 150 y 220°C.

10 Acto seguido se hace reaccionar, por una reacción de adición, esta dispersión polimérica con al menos un ácido policarboxílico etilénicamente insaturado, un anhídrido de este ácido o ambos. El peso del ácido policarboxílico y/o del anhídrido está comprendido entre un 5 y un 25 % en peso de la asociación polialcadieno-policicloalcadieno anteriormente definida.

15 Como se verá posteriormente, un producto de adición preparado siguiendo este procedimiento puede ser diluido en un disolvente liótrofo y neutralizado por una base nitrogenada. Este producto de adición, utilizado en forma pigmentada y aplicado por la técnica de la electrodeposición anódica, conduce a una película de electrodeposición de excelente calidad.

20 El ácido policarboxílico que entra a formar parte de la composición del producto de adición es el ácido fumárico o el ácido maléico.

25 El producto de adición se prepara, bien a partir de un solo polialcadieno líquido, o bien a partir de una

30



mezcla de polialcadienos. Generalmente, se utiliza un polialcadieno desprovisto de radicales terminales hidroxilos y carboxilos. No obstante, la mezcla de polialcadienos puede incluir al menos un polialcadieno desprovisto de radicales terminales hidroxilos y carboxilos, y/o al menos un polialcadieno de radical terminal hidroxilo, y/o al menos un polialcadieno de radical terminal carboxilo.

Como polialcadieno desprovisto de radicales terminales hidroxilos y carboxilos, se prefiere: a) el polibutadieno 1-3 de peso molecular comprendido entre 1000 y 1500, de configuración cis de 80 a 95 %, y b) el polipentadieno 1-3 de peso molecular comprendido entre 500 y 2000, de configuración trans 1,2 + trans 1,4 = 50 a 80 %, cis 1,2 = 15 a 25 %, y vinilo = 2 a 8 %.

Entre los polialcadienos de radicales terminales hidroxilos, se prefiere el polibutadieno de radicales terminales hidroxilos de índice de hidroxilo inferior a 20, de índice de yodo comprendido entre 300 y 450 y configuración: trans 1,4 : 50 a 70 %, cis 1,4 : 60 a 20 %, y vinilo : 5 a 25 %.

Entre los polialcadienos de radicales terminales carboxilos se prefiere el polibutadieno de radicales terminales carboxilos con un porcentaje de radicales carboxilos comprendido entre 1 y 5, un peso molecular comprendido entre 1500 y 5000 y de configuración: trans 1,4 : 50 a 70 %, cis 1,4 : 20 a 60 %, y vinilo : 5 a 25 %.

El polímero sólido destinado a ser asociado al polialcadieno líquido tiene una temperatura de fusión de bola y anillo comprendida entre 70 y 100°C, y preferente-



mente entre 90 y 100°C. Su peso molecular está comprendido entre 700 y 800 y su índice de bromo comprendido entre 60 y 65. Un tal polímero está comprendido en su mayor parte de policicloalcadieno y, en menor proporción, de polialcadieno. Como policicloalcadieno, se prefiere el policiclopentadieno, y como polialcadieno, el polibutadieno.

Estos polímeros sólidos son conocidos y corresponden particularmente a los tipos de productos conocidos con los nombres de "ESCOREZ 8100", ESCOREZ 8090", fabricados por la sociedad ESSO.

Según los diferentes tipos de polialcadienos utilizados, las relaciones ponderales de polialcadienos y policicloalcadienos son las siguientes:

- 1) Polialcadieno líquido desprovisto de radicales terminales hidroxilos y carboxilos ... 60 a 90 %
 Policicloalcadieno sólido ... 40 a 10 %
- 2) Polialcadieno líquido de radical terminal carboxilo ... 60 a 95 %
 Policicloalcadieno sólido ... 40 a 5 %
- 3) Polialcadieno líquido exento de radicales hidroxilos y carboxilos ... 50 a 70 %
 Polialcadieno líquido de radical terminal hidroxilo ... 45 a 15 %
 Policicloalcadieno sólido ... 40 a 5 %
- 4) Polialcadieno líquido desprovisto de radicales terminales hidroxilos y carboxilos ... 50 a 70 %
 Polialcadieno líquido de radical terminal carboxilo ... 45 a 15 %
 Policicloalcadieno sólido ... 40 a 5 %



- 5) Polialcadieno líquido de radical
terminal carboxilo ... 50 a 70 %
 Polialcadieno líquido de radical
terminal hidroxilo ... 45 a 15 %
5 Policicloalcadieno sólido ... 40 a 5 %
 Polialcadieno líquido desprovisto de radicales
terminales hidroxilos y carboxilos ... 50 a 70 %
 Polialcadieno líquido de radical
terminal carboxilo ... 45 a 15 %
10 Polialcadieno líquido de radical
terminal hidroxilo ... 45 a 15 %
 Policicloalcadieno sólido ... 40 a 5 %

La asociación o la mezcla de los polialcadienos
líquidos y del policicloalcadieno sólido se obtiene por
15 disolución de este último en los polialcadienos, a una
temperatura comprendida entre 150 y 220°C, y preferente-
mente a 200°C. Se controla la combinación de los dos cons-
tituyentes según las variaciones del índice de refracción,
de la viscosidad y de la limpidez de una muestra en un
20 tubo de ensayo examinado a una temperatura de 20°C.

Una vez efectuados estos controles, se lleva la
temperatura de la mezcla polialcadieno/policicloalcadie-
no a unos 190°C. Posteriormente se añade lenta y regular-
mente, manteniendo constante la temperatura, el ácido
25 policarboxílico insaturado y/o el anhídrido de este áci-
do. Después de esta última adición, se controla la reac-
ción de adición por coloración con dimetilamina.

Acto seguido se mantiene durante unas dos horas la
temperatura entre 190 y 200°C. A continuación se enfría
30 la masa obtenida a la temperatura de 140°C aproximadamen



5

te y se añade uno o varios disolventes liótropos tales como los éteres de glicol, en particular el éter monoalquílico del etilenglicol o el éter monobutílico del etilenglicol o también alcoholes de 1 a 10 átomos de carbono, tales como el alcohol decílico y el alcohol butílico terciario.

10

El producto de adición obtenido se diluye hasta una concentración comprendida entre el 65 y el 90 %. Se procede bien a una neutralización inmediata, o bien a una neutralización ulterior después de conservación del producto.

15

El agente de neutralización es una base nitrogenada como el amoníaco o una amina alifática o cicloalifática, primaria, secundaria o terciaria o también un amino-alcohol. Además del amoníaco, se prefiere utilizar como agente neutralizante la trietilamina, la dietilamina y la dimetiletanolamina. La cantidad de agente neutralizante es función del porcentaje de neutralización escogido. Este último, sin embargo, está comprendido entre el 30 y el 60 % de la acidez total.

20

La preparación de composición pigmentada se efectúa con las técnicas clásicas de dispersión, utilizando un triturador de cilindros o un dispersador de microelementos, particularmente. La aplicación se realiza con pistola, con rodillo, al temple o con la técnica de electrodeposición en la que el soporte conductor a revestir es el ánodo.

25

En todos los casos, una corta pasada del soporte revestido a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C permite endurecer la película de electrodeposición.

30



Los ejemplos no limitativos siguientes exponen la realización de la invención y precisan los resultados obtenidos.

5

EJEMPLO 1

Preparación de un aducto polialcadieno/policicloalcadieno/anhídrido maléico.

10

PRODUCTOS

CANTIDADES

Polibutadieno 1-3	1.000 partes en peso
Policiclopentadieno	250 " " "
Antioxidante	20 " " "
15 Anhídrido maléico	300 " " "

20

El policiclopentadieno es el cuerpo conocido con el nombre de "SCOREZ 8100" o "SCOREZ 8090" fabricado por la Sociedad ESSO. El antioxidante es el cuerpo conocido con el nombre de BKF fabricado por la Sociedad BAYER.

25

En un matraz con 4 tubos, equipado con agitador, termómetro, conducto para la alimentación de gas inerte, un condensador de reflujo dotado de un separador del tipo "Dean Stark" y una camisa caldeada, se introducen las cantidades arriba mencionadas de polibutadieno 1-3, de policiclopentadieno y de antioxidante. Se calienta el matraz progresivamente hasta la temperatura de 200°C. Se asegura una alimentación de gas inerte, preferentemente nitrógeno, suficiente para evitar cualquier riesgo de

30



oxidación. Los vapores se condensan y se recogen en el condensador separador. Se deja descender la temperatura de la mezcla hasta 180°C y se controla regularmente la viscosidad y el aspecto. Cuando se ve claro a través del vidrio, se lleva la temperatura de la mezcla a 190°C y se añade en 4 porciones espaciadas a 30 minutos, la cantidad arriba mencionada de anhídrido maléico. 15 minutos después de haber añadido la última carga de anhídrido maléico, se controla la mezcla retirando regularmente una muestra de la masa reaccional en una placa de receptáculos y añadiendo a la cantidad que se retira algunas gotas de dimetilamina de forma que una coloración anaranjada indique la presencia de anhídrido maléico libre. Cuando se disperse esta coloración anaranjada, se mantiene la temperatura de la mezcla durante una hora a 190°C. Mientras dura la introducción del anhídrido maléico, se evita cualquier reacción exotérmica enfriando el matraz si ha lugar. Después de una hora de mantenimiento de la temperatura a 190°C, se enfría la mezcla y se controla su viscosidad. Cuando la temperatura alcanza los 180°C, se añaden 75 partes en peso de alcohol decílico, y más tarde, cuando la temperatura ha alcanzado los 140°C, se añaden 450 partes en peso de etilglicol. A continuación se filtra el producto y se almacena a la temperatura ambiente.

EJEMPLO 2

La utilización del aducto del ejemplo 1 para la fabricación de una película electrodepositable.



En un dispersador de microelementos, se mezclan las partes constituyentes siguientes, en las cantidades que se indican:

	<u>Productos</u>	<u>Cantidades</u>
5	Aducto del ejemplo 1	167 Partes en peso
	Oxido de titanio rutilo	35 " " "
	Silicato de aluminio hidratado	45 " " "
10	Oxido de hierro rojo	17,5 " " "
	Bromato de estroncio	2,5 " " "
	Etilglicol	33 " " "

15 La pintura obtenida tiene una relación pigmento/aglutinante de 1/2 así como un extracto seco del 75 %.

Esta pintura se introduce en un recipiente metálico que sirve de cátodo, conteniendo 1000 g de agua desionizada bajo agitación y 17 cm³ de amoníaco a 22° Baumé. El volumen se lleva hasta 2.500 cm³ con agua desionizada. El pH de la solución está comprendido entre 6,3 y 6,6 y la resistividad entre 500 y 800 ohms.cm.

20 Esta pintura se deposita en las placas de acero fosfatado en las condiciones siguientes:

25	Superficie del ánodo	200 cm ³
	Relación de las superficies ánodo/cátodo	1/3,75
	Temperatura del baño	23°C ± 2°C
	Tensión eléctrica aplicada	200 voltios
	Duración	150 segundos
30	Intensidad final	0,2 Amperes



Temperatura y duración del tratamiento en estufa 195°C y 12 minutos

Resultados y características del producto obtenido

5

Espesor de la electro-película 18 a 22 micras

Aspecto bueno

Dureza Pérsóz 150 segundos

Embutición ERICKSEN 7 a 8 mm

10 Resistencia a la neblina salina según norma ASTM superior a 250 horas

EJEMPLO 3

15 Preparación de un aducto polialcadieno/policicloalca dieno/anhídrido maléico.

	<u>Productos</u>	<u>Cantidades</u>
20	Polibutadieno 1-3	1000 partes en peso
	Polipentadieno 1-3	300 " "
	Policiclopentadieno	400 " "
	Antioxidante	36 " "
	Anhídrido maléico	740 " "

25

El policiclopentadieno utilizado es el producto conocido con el nombre de "SCOREZ 3090 H" fabricado por la Sociedad ESSO. El antioxidante es el cuerpo conocido con el nombre de "BKF" fabricado por la Sociedad BAYER.

30

En un matraz de 4 tubos, equipado con un agitador,



un termómetro, un conducto de alimentación de Ca inerte, un condensador de reflujo dotado de un separador del tipo "DEAN STARK" y una camisa caliente, se introducen las cantidades mencionadas de polibutadieno 1-3, polipentadieno 1-3, policiclopentadieno y antioxidante. Se calienta progresivamente la mezcla hasta una temperatura de unos 200°C aproximadamente. Se asegura un suministro de gas inerte, preferentemente nitrógeno, suficiente para evitar cualquier riesgo de oxidación. Los vapores se condensan y se recogen en el condensador-separador. A continuación se deja descender la temperatura de la mezcla hasta los 130°C y se controla regularmente la viscosidad y el aspecto de la mezcla. Cuando se ve clara a través del vidrio, se eleva la temperatura de la mezcla a 190°C y se añade la cantidad arriba mencionada de anhídrido maléico, en cuatro porciones separadas por 30 minutos. 15 minutos después de la última adición de anhídrido maléico, se controla la combinación de este anhídrido maléico tomando regularmente muestras de masa reaccional en una placa de receptáculos y añadiendo a dichas muestras algunas gotas de dimetilanilina. Cuando desaparece el color anaranjado que, indica la presencia de anhídrido maléico libre, se mantiene la temperatura de la mezcla a 190°C durante una hora. Mientras dura la introducción de la cantidad mencionada de anhídrido maléico, se enfría, si es necesario, el matraz, con el fin de evitar cualquier reacción exotérmica. Después de una hora, durante la cual se mantiene la temperatura a 190°C, se enfría el matraz y se controla la viscosidad de la mezcla. Cuando la temperatura de esta mezcla alcanza los 180°C, se añaden 75 par



tes en peso de alcohol decílico y después, cuando la temperatura ha alcanzado los 140°C, se añaden 450 partes en peso de etilglicol. Se filtra el producto y después se almacena a la temperatura del ambiente.

5

EJEMPLO 4

Utilización del aducto del ejemplo 3 para la fabricación de una pintura electrodepositable.

10

Esta pintura electrodepositable se prepara a partir de los cuerpos siguientes, con las cantidades que se indican:

15

<u>Productos</u>	<u>Cantidades</u>
Aducto del ejemplo 3	400 partes en peso
Negro carbón	7 " "
Caolín	36 " "
Silico-cromato de plomo	7 " "
Etilglicol	36 " "

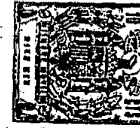
20

La pintura obtenida tiene una relación pigmento/aglutinante de 1/3 y un extracto seco del 75 %.

25

Se introducen 400 g de esta pintura en un recipiente metálico que sirve de cátodo y que contiene 1000 g de agua desionizada y 30 cm³ de amoníaco a 22° Baumé. Se lleva el volúmen hasta 2.500 cm³ con agua desionizada. El pH está comprendido entre 6,4 y 6,8 y la resistividad está comprendida entre 450 y 630 ohms.cm.

30



La pintura obtenida se deposita sobre las placas de acero fosfatado en las condiciones siguientes:

5	Superficie del ánodo	200 cm ³
	Relación de las superficies ánodo/cátodo	1/3,75
	Temperatura del baño	23°C ± 2°C
	Tensión eléctrica aplicada	150 voltios
	Duración	150 segundos
10	Intensidad final	0,15 Amp.
	Duración y temperatura del tratamiento-estufa	12 minutos a 185°C

Resultados y características del producto obtenido

15	Espesor de la electro-película	20 a 22 micras
	Aspecto	bueno
	Dureza Persoz	190 segundos
	Embutición Ericksen	7 a 8 mm
20	Resistencia a la neblina salina según norma ASTM	más de 250 horas

EJEMPLO 5

25 Preparación de un aducto polialcadieno/policicloalca-
alcadieno/anhídrido maléico.

Productos

Cantidades

30	Polibutadieno de radical terminal hidroxilo	200 part.en peso
----	---	---------------------



	Polipentadieno 1-3	100 partes en peso
	Polibutadieno 1-3	700 " "
	Policiclopentadieno	250 " "
	Antioxidante	20 " "
5	Anhídrido maléico :	300 " "

10 El policiclopentadieno utilizado es el producto conocido con el nombre de ESCOREZ 8090 H fabricado por la Sociedad ESSO. El antioxidante es el producto conocido con el nombre de "BKF" por la Sociedad BAYER.

15 En un matraz de 4 tubos, equipado con un agitador, un termómetro, un conducto de alimentación de gas inerte, un condensador de reflujo dotado de un separador del tipo "DEAN STARK" y una camisa de calentamiento, se introducen y se calientan progresivamente hasta los 200°C las cantidades mencionadas de polibutadieno 1-3, polibutadieno de radical terminal hidroxilo, policiclopentadieno, polipentadieno 1,3 y antioxidante.

20 Se asegura un suministro de gas inerte, preferentemente nitrógeno, suficiente para evitar cualquier riesgo de oxidación. Los vapores se condensan y se recogen en el condensador-separador del tipo "DEAN STAR". A continuación se deja que la temperatura de la mezcla baje a los 180°C y se controla regularmente la viscosidad y el aspecto de esta mezcla. Cuando se ve clara en el vidrio, se mantiene la temperatura a 180°C durante 30 minutos, y después se eleva a 190°C. Se añade entonces en cuatro porciones espaciadas 30 minutos la cantidad mencionada de anhídrido maléico. Mientras dura la introducción del anhídrido maléico, se evita cualquier reacción.

25

30



5

exotérmica enfriando, si conviene, el matraz. Después de
aladida la última porción de anhídrido maléico, se mantie
ne la temperatura de la mezcla durante una hora a 190°C
y se enfría el matraz. Se controla la viscosidad de la
mezcla. Cuando la temperatura alcanza los 180°C, se aña-
den 50 partes en peso de alcohol decílico y después, cuan
do la temperatura alcanza 140°C, se añaden 375 partes en
peso de etilglicol.

10

El producto se filtra y se almacena a la tempera-
tura del ambiente. El extracto seco del aducto obtenido
es del 78,5 %.

EJEMPLO 6

15

Utilización del aducto del ejemplo 5 para la fabri-
cación de una pintura electrodepositable.

20

Aducto del ejemplo 5	267 partes en peso
Oxido de titanio rutilo	36 " "
Caolín	45 " "
Oxido de hierro rojo	17,5 " "
Cromato de bario	2,5 " "
Etilglicol	33 " "

25

La pintura obtenida tiene una relación pigmento/
aglutinante de 1/2,1 así como un extracto seco del 78 %.

30

Se introduce esta pintura en un depósito metálico
que sirve de cátodo y que contiene 1000 g de agua desio-
nizada, bajo agitación, y 21 cm³ de amoniaco a 22° Bau-
mé. Se completa el volúmen hasta 2.500 cm³ con agua de-



sionizada. El pH de la solución está comprendido entre 6,7 y 6,9 y la resistividad entre 500 y 300 ohms.cm.

Esta pintura se deposita en placas de acero fosfatadas en las condiciones siguientes:

5

Superficie del ánodo	200 cm ³
Relación entre las superficies ánodo/cátodo	1/3,75
Temperatura del baño	23°C ± 2°C
Tensión eléctrica aplicada	200 V.
10 Intensidad final	0,150 A
Temperatura y duración del tratamiento en estufa	12 min. a 185°C

Resultados y características del producto obtenido

15

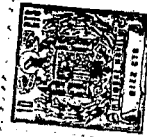
Esesor de la electropelícula	18 a 22 micras
Aspecto	bueno
Dureza Persoz	160 segundos
Embutición Ericksen	7 a 8 mm
20 Resistencia a la neblina salina norma ASTM	más de 250 h.
Prueba de penetración	90 %

25

La prueba de penetración se define por la relación entre los espesores de las electro-películas externas e internas en un cuerpo hueco constituido por un cilindro de hierro de 500 cm³ perforado con dos orificios de 8 mm de diámetro en el centro de las dos caras paralelas y circulares del cilindro.

30

Se observa una mejora de la penetración con rela-



ción a una composición que no contenga polibutadieno de radical libre hidroxilo. Además, la presencia del radical hidroxilo hace que la resina sea más soluble y que, por ello, necesite menos disolvente.

5

EJEMPLO 7

Preparación de un aducto polialcadieno/policicloal-
cadieno/anhídrido maléico

10

Polibutadieno 1-3	1000 partes en peso		
Polibutadieno de radical ter-			
minal carboxilo	500	"	"
Polipentadieno 1-3	300	"	"
15 Policiclopentadieno	400	"	"
Antioxidante	36	"	"
Anhídrido maléico	740	"	"

20

El policiclopentadieno es el cuerpo conocido con el nombre de "ESCOREZ 8090 H" fabricado por la Sociedad ESSO. El antioxidante es el cuerpo conocido con el nombre de "BKF" fabricado por la Sociedad BAYER. La preparación del aducto se efectúa de la misma manera descrita en el ejemplo 5.

25

La dilución se efectúa con 804 partes en peso de etilglicol. El extracto seco obtenido es del 78,5 %.

EJEMPLO 8

30

Utilización del aducto del ejemplo 7 para la fabri-



cación de una pintura electrodepositable.

	Aducto del ejemplo 7	400 partes en peso
	Negro carbón	7 " "
5	Silico-cromato de plomo	7 " "
	Caolín	36 " "
	Etilglicol	34 " "

10 La pintura obtenida tiene una relación pigmento/
aglutinante de 1/3,14 y un extracto seco de 77,5 %.

15 Se introducen 384 g de esta pintura en un recipiente metálico que hace de cátodo y que contiene 1000 g de agua desionizada bajo agitación y 31 cm³ de amoníaco a 22° Baumé. Se lleva el volumen a 2500 cm³ con agua desionizada. El pH de la solución está comprendido entre 6,3 y 6,8 y la resistividad está comprendida entre 500 y 800 ohm.cm.

La pintura obtenida se deposita en placas de acero fosfatado en las condiciones siguientes:

20	Superficie del ánodo	200 cm ²
	Relación entre las superficies	
	ánodo/cátodo	1/3,75
	Temperatura del baño	23°C ± 2°C
25	Tensión eléctrica aplicada	200 V.
	Duración	150 segundos
	Intensidad final	0,2 Amp.
	Temperatura del tratamiento en estufa y duración	12 min. a 185°C



Resultados y características de la electro-película

	Espesor de la electro-película	13 a 22 micras
	Aspecto	bueno
5	Dureza Persoz	170 segundos
	Embutición Ericksen	7 a 8 mm
	Resistencia a la neblina salina según norma ASTM	más de 250 horas
	Prueba de penetración	85 %

10

Se observa una mejoría de la penetración con relación a una composición que no contenga polibutadieno de radical terminal carboxilo. Igualmente, la presencia del radical terminal carboxilo hace que la resina sea más soluble y necesite menos disolvente.

15

Como se desprende de la invención, la utilización para la preparación de una pintura electrodepositable de un policicloalcadieno, permite mejorar las calidades de la electro-película. En particular, el policicloalcadieno limita el espesor de la electro-película, le da una mejor tersura y aumenta su dureza.

20

Al poseer el policicloalcadieno una gran inercia química y una elevada resistencia a la hidrólisis, se obtiene una mejor protección de los soportes a la corrosión.

25

Otra ventaja de la invención reside en la utilización de policicloalcadieno en estado sólido, lo que permite una cómoda realización de la invención, cosa que no ocurre con los procedimientos conocidos que utilizan particularmente el dicitlopentadieno y necesitan una uni-

30

dad accosoria de transformación del dímero en monómero.

N O T A

5 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 Francia con fechas 27 de febrero y 22 de Junio de 1973, bajo los números PV 73.06962 y PV. 73.22889; apoggiándose 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 DE PREPARACION DE PRODUCTOS DE ADICION A BASE DE DIENOS POLIMERIZADOS Y ACIDOS POLICARBOXILICOS, DESTINADOS A COMPOSICIONES DE REVESTIMIENTO HIDROSOLUBLES Y DE APLICACION POR ELECTRODEPOSICION; caracterizándose por lo siguiente:

10

15

1.- Procedimiento de preparación de productos de adición a base de dienos polimerizados y ácidos policarboxílicos, destinados a composiciones de revestimiento hidrosolubles y de aplicación por electrodeposición, caracterizado porque comprende las etapas de: disolver al menos un polialcadieno líquido de peso molecular comprendido entre 500 y 5000, al menos un policicloalcadieno sólido con una temperatura de fusión de bola y anillo entre 70 y 100° C y de peso molecular comprendido entre 700 y 800; enfriar esta mezcla; a continuación mantener dicha mez

20

25

mte



cla a una temperatura sensiblemente constante; y finalmente añadir al menos un ácido policarboxílico insaturado o un anhídrido de este ácido policarboxílico insaturado.

5

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade ácido policarboxílico, o el anhídrido del ácido policarboxílico, a la mezcla polialcadieno-policicloalcadieno, a una temperatura comprendida entre 170 y 200°C.

10

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade ácido policarboxílico, o el anhídrido del ácido policarboxílico, a la mezcla polialcadieno-policicloalcadieno, al abrigo del aire.

15

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade de un 75 a un 90 % en peso de la mezcla polialcadieno-policicloalcadieno a un 25-10 % en peso de ácido policarboxílico insaturado o del anhídrido de este ácido.

20

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, después de haber añadido el ácido policarboxílico o el anhídrido de este ácido, se enfría y después se disuelve el producto de adición en al menos un disolvente liótopo.

25

6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque, después de la disolución del producto

30

ME



de adición, se realiza una neutralización de este producto en al menos una base nitrogenada.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se disuelve el policicloalcadieno sólido en al menos un polialcadieno líquido que incluye al menos un polialcadieno desprovisto de radicales terminales carboxilos e hidroxilos.

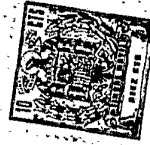
10 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el polialcadieno desprovisto de radicales terminales carboxilos e hidroxilos es un polibutadieno 1-3 de peso molecular comprendido entre 100 y 1500.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el polialcadieno desprovisto de los radicales terminales carboxilos e hidroxilos es un polipentadieno 1-3 de peso molecular comprendido entre 500 y 2000.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se disuelve el policicloalcadieno sólido en al menos un polialcadieno líquido que incluye al menos un polialcadieno de radical terminal hidroxilo.

25 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el polialcadieno de radical terminal hidroxilo es un polibutadieno de índice de hidroxilo inferior a 20, de índice de yodo comprendido entre 300 y 30 450 y que incluye de un 50 a un 70 % de configuración

ME



trans 1,4 de un 20 a un 60 % de configuración cis 1,4 u
de un 5 a un 25 % de configuración vinilo.

5

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se disuelve el policicloalcadieno só-
lido en al menos un polialcadieno que incluye al menos
un polialcadieno de radical terminal carboxilo.

10

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, ca-
racterizado porque el polialcadieno de radical terminal
carboxilo es un polibutadieno con un porcentaje de carbo-
xilo comprendido entre 1 y 5, un peso molecular compren-
dido entre 1500 y 5000 y que posee de un 50 a un 70 %
de configuración trans. 1,4, de un 20 a un 60 % de con-
figuración cis 1,4 y de un 5 a un 25 % de configuración
vinilo.

15

20

14.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 13, caracterizado porque la mezcla de poli-
alcadienos y de policicloalcadienos comprende de un 60 a
un 95 % en peso, de polialcadienos, y de un 40 a un 5 %
en peso, de policicloalcadienos.

25

30

15.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 7 a 13, caracterizado porque la mezcla de poli-
alcadienos y de policicloalcadienos comprende de un 45
a un 15 % en peso de polialcadieno de radical carboxilo
o de polialcadieno de radical hidroxilo, de un 50 a un
70 % en peso de polialcadieno desprovisto de radicales
terminales hidroxilos y carboxilos y de un 40 a un 5 %

ME

en peso de policicloalcadieno.

5

10

16.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado porque la mezcla de polialcadienos y de policicloalcadienos comprende de un 45 a un 15 % de polialcadieno de radical terminal carboxilo, de un 45 a un 15 % en peso de polialcadieno de radical terminal hidroxilo, de un 50 a un 70 % en peso de polialcadieno desprovisto de radicales terminales carboxilos e hidroxilos y de un 40 a un 5 % en peso de policicloalcadieno sólido.

15

17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido policarboxílico insaturado es el ácido maléico o el ácido fumárico.

20

18.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el polialcadieno líquido y el policicloalcadieno sólido se mezclan a una temperatura comprendida entre 150 y 220°C.

25

19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizado porque la mezcla de polialcadienos y de policicloalcadienos comprende de un 50 a un 70 % en peso de polialcadieno de radical terminal carboxilo, de un 45 a un 15 % en peso de polialcadieno de radical terminal hidroxilo y de un 40 a un 5 % en peso de policicloalcadieno sólido.

30

20.- Procedimiento de preparación de productos de adición.

ME

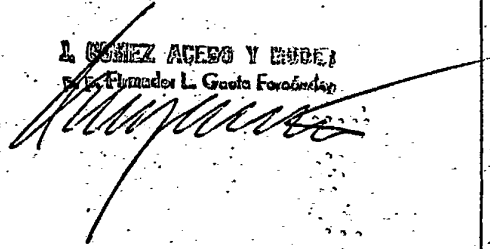
ción a base de dienos polimerizados y ácidos policarboxílicos, destinados a composiciones de revestimiento hidrosolubles y de aplicación por electrodeposición; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 29 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 MAR. 1976

CHARLES SCHEIN, y
JEAN-JACQUES LE MINEZ

L. GOMEZ ACEBO Y CAÑADA
F. L. GOMEZ ACEBO Y CAÑADA



ME