

431733

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

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

KANSAI PAINT COMPANY, LIMITED

entidad japonesa, domiciliada en 365,
Kanzaki, Amagasaki-shi, Hyogo-ken, Japón,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSI-
CIONES ACUOSAS DE RECUBRIMIENTO"

Inventores: Morio Nikaido, Mototaka Iihashi

Prioridad: Solicitud de patente en Japón nº
81381/1974 de fecha 16 julio 1974.

Int. Cl.²: C23G: C25B

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Esta invención se refiere a un procedimiento de preparación de composiciones acuosas de recubrimiento y, más particularmente, de una composición acuosa de recubrimiento que comprende predominantemente resina de ácido policarboxílico y resina fenólica del tipo resol. - - - - -

10. Es bien conocido utilizar, como aglomerante para composiciones de recubrimiento, aceites secantes, ácidos grasos de aceites secantes, resinas sintéticas modificadas con estos materiales, polímeros de dieno y sustancias similares de alto peso molecular que tienen enlaces insaturados en la molécula. Se practica también el introducir grupos carboxilo en tales sustancias de alto peso molecular para preparar resinas de ácido policarboxílico que entonces se neutralizan con una base, tal como hidróxidos de metal alcalino, amoníaco o aminas orgánicas para utilizar como aglomerantes de composiciones acuosas de recubrimiento. La composición de recubrimiento se utiliza como imprimación para proteger los metales substrato contra la corrosión. Para mejorar la resistencia a la corrosión del recubrimiento obtenido de la composición acuosa de recubrimiento, se añade a la composición un compuesto de cromo hexavalente, tal como cromato de estroncio. Sin embargo, el uso del compuesto de cromo hexavalente,

15.

20.

que es perjudicial para el hombre, se halla ahora limitado por cuestiones de control de la contaminación ambiental, mientras que la acción oxidante del compuesto es susceptible de oxidar los dobles enlaces insaturados de la resina de ácido 5. de policarboxílico insaturado utilizada como aglomerante, perjudicando la capacidad de reticulación de la resina. - -

Es además conocido mejorar la resistencia a la co 10. rrosión por medio de la adición de resina fenólica del tipo resol que no causa contaminación ambiental. Sin embargo, se según este método, no se mejora suficientemente la resistencia a la corrosión y cuando se utiliza conjuntamente con resina de ácido policarboxílico insaturado, tal resina fenólica, perjudica la capacidad de reticulación, especialmente la cu 15. rabilidad, de la resina de ácido policarboxílico insaturado, debido a que la resina fenólica de tipo resol tiene propiedades reductoras. Como resultado de ello, la película de recubrimiento obtenida de las mismas tiene poca dureza. - - - -

Un objetivo de esta invención es superar las des- 20. ventajas hasta ahora experimentadas con las composiciones acuosas de recubrimiento que contienen resina de ácido policarboxílico que tienen dobles enlaces insaturados y resina fenólica del tipo resol. - - - - -

Otro objetivo de esta invención es proporcionar una 25. composición acuosa de recubrimiento capaz de producir un recubrimiento con excelente resistencia a la corrosión y con excelente dureza. - - - - -

Otros objetivos y características de esta invención resultarán evidentes de la siguiente descripción. En una composición acuosa de recubrimiento que comprende un medio acuoso que tiene dispersado en el mismo una resina de ácido policarboxílico insaturado neutralizada con una base y una resina fenólica de tipo resol, la composición acuosa de recubrimiento preparada según la invención se caracteriza porque contiene además un compuesto de cobre dispersado en el medio acuoso en una cantidad de 0,0005 a 5% en peso basado en la resina de ácido policarboxílico. - - - - -

Según las investigaciones de los inventores se ha observado que cuando se utiliza un compuesto de cobre en combinación con una resina fenólica del tipo resol, el recubrimiento obtenido de la composición resultante tiene una resistencia a la corrosión notoriamente mejorada. Además, contrariamente a la creencia común de que la resina fenólica de tipo resol disminuye la curabilidad de la resina de ácido policarboxílico insaturado y de que el compuesto de cobre actúa también de forma similar sobre la resina de ácido policarboxílico insaturado, las investigaciones de los inventores han revelado el hecho sorprendente de que, cuando se utilizan conjuntamente, actúan de forma totalmente inversa para mejorar la curabilidad de la resina, con el resultado de que pueden obtenerse una dureza y una lisura superficiales excelentes. Esta invención se ha logrado en base a este nuevo hallazgo. - - - - -

La resina de ácido policarboxílico insaturado a uti

- lizar en esta invención tiene enlaces insaturados y grupos carboxilo en la molécula. Pueden utilizarse, como tal resina, las conocidas convencionalmente, tales como un producto maleinizado de aceite secante, resina poliéster, que tiene
5. por lo menos un grupo carboxilo, producto de la reacción maleinizada de ésteres de resina epoxi, alquido modificado con ácido graso, polibutadieno maleinizado, etc. Entre estas resinas de ácido policarboxílico insaturado son preferibles las que tienen un valor de yodo de por lo menos 20 y, preferentemente, de por lo menos 50 y un valor de ácido de por lo
10. menos 20 y, preferentemente, de por lo menos 30. - - - - -

- La resina de ácido policarboxílico se aplica al recubrimiento en forma de una sal neutralizada por una base, tal como un hidróxido de metal alcalino, amoníaco o aminas orgánicas. Son ejemplos de los hidróxidos de metal alcalino
15. el hidróxido sódico y el hidróxido potásico. Las aminas orgánicas incluyen, por ejemplo, monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina y alcanolaminas similares, trietilamina, dietilamina, monoetilamina, diisopropilamina, trimetilamina,
20. diisobutilamina y alquilaminas similares, dimetilaminoetanol y alquilalcanolaminas similares, ciclohexilamina y aminas alicíclicas similares. Estas bases se utilizan solas o pueden utilizarse por lo menos dos de ellas en mezcla. La neutralización con la base puede conducirse de manera convencional, por ejemplo por mezcla de una disolución acuosa de la
25. base con la resina de ácido policarboxílico a una temperatura de hasta 100°C. Esta neutralización puede realizarse an-

tes o después de que la resina de ácido policarboxílico se mezcle con la resina fenólica de tipo resol. - - - - -

5. La resina fenólica de tipo resol a utilizar en la invención es también convencional en la técnica. Sus ejemplos son las que contienen de 1 a 4 y, preferentemente, de 1 a 3 grupos metilol en la molécula y se preparan, por ejemplo, por reacción de formaldehído con fenoles tales como fenól, m-cresol, resorcinol, p-cresol, butilfenol p-terciario, p-butilfenol, amilfenol p-terciario, p-fenilfenol, bisfenol A, etc. Aunque la cantidad de la resina fenólica a utilizar según la invención varía según el género y la cantidad de resina de ácido policarboxílico utilizada, es usualmente del orden de unos 1 a unos 50% en peso y preferentemente de unos 3 a unos 30% en peso, basado en el peso de la resina de ácido policarboxílico. - - - - -
- 10.
- 15.

- Los compuestos de cobre a utilizar según esta invención incluyen varios compuestos que contienen cobre tales como, por ejemplo, sales de cobre de ácidos orgánicos e inorgánicos, óxidos de cobre, hidróxidos de cobre y similares.
20. Las sales de ácido orgánico incluyen sales de cobre de ácidos aromáticos o alifáticos mono- o policarboxílicos que tienen menos de 25 átomos de carbono. Los ejemplos de estas sales son naftenato de cobre, benzoato de cobre, laurato de cobre, palmitato de cobre, estearato de cobre, oleato de cobre, abietinato de cobre, sal de cobre de ácido oleico maleinizado o aceite de tung fumárico, etc. Los ejemplos de las sales
- 25.

de ácidos inorgánicos son sulfato de cobre, cloruro de cobre, fosfato de cobre, cromato de cobre, carbonato básico de cobre, etc. - - - - -

- El compuesto de cobre se utiliza en una cantidad
5. de 0,0005 a 5% en peso, preferentemente de unos 0,001 a 3% en peso, en términos de cobre metálico basado en la resina de ácido policarboxílico. Si el compuesto de cobre se utiliza en una cantidad inferior a 0,0005% en peso, la curabilidad de la composición resultante será mala mientras que el
10. uso de una cantidad superior a 5% en peso reducirá las propiedades de resistencia al agua y a la humedad de la película de recubrimiento obtenida de la composición resultante.-

- El medio acuoso a utilizar según esta invención es agua o una mezcla de agua y disolvente orgánico que es miscible en agua. Pueden utilizarse una amplia variedad de disolventes orgánicos en tanto sean miscibles con el agua, siendo ejemplos de ellos el alcohol etílico, el alcohol isopropílico, el alcohol butílico secundario y los alcoholes monohídricos similares que no tienen más de 5 átomos de carbono, el
15. monoetiléter de etilenglicol y los monoalquiléteres similares de etilenglicol, la metiletilcetona, la diisobutilcetona y las dialquiltetonas similares, el acetato de etilo, el acetato de butilo y los ésteres similares de ácidos monocarboxílicos alifáticos de no más de 3 átomos de carbono y los al
20. coholes alifáticos de no más de 4 átomos de carbono, el alcohol de diacetona, el metiléter de alcohol de diacetona, etc. El disolvente orgánico puede utilizarse en una cantidad
- 25.

no superior a 50% en peso, basado en el agua. - - - - -

5. La composición acuosa de recubrimiento preparada según esta invención puede contener varios aditivos conocidos tales como pigmento de coloración, pigmento anticorrosivo, pigmento extensor, agente de reticulación para la resina de ácido policarboxílico, dispersante, estabilizante, etc. Los ejemplos de pigmento de coloración son el óxido de titanio, el óxido de hierro (óxido rojo de hierro), el negro de carbono y otros varios pigmentos colorantes conocidos. Los ejemplos del pigmento extensor son arcilla, sílice, talco, 10. carbonato cálcico y otros varios pigmentos extensores conocidos. - - - - -

15. La composición acuosa de recubrimiento preparada según la presente invención se utiliza para el recubrimiento por medio de los métodos usuales de recubrimiento, tales como recubrimiento por inmersión, con brocha, por pulverización, electroforético o similares. En particular, el más preferible es el recubrimiento electroforético. - - - - -

20. La presente invención se describirá a continuación con referencia a los ejemplos, en los cuales las partes y porcentajes lo son en peso. - - - - -

Ejemplo 1

A 2.640 partes de aceite de linaza se les añaden 588 partes de anhídrido maleico y 0,03 partes de xileno y la

- mezcla se hace reaccionar a 200°C bajo atmósfera de nitrógeno hasta que la cantidad de anhídrido maleico libre se reduce a no más del 1,0%. A la mezcla de reacción, enfriada después a 120°C, se le añaden 250 partes de etanol y la mezcla se hace reaccionar a 120°C durante 1,5 horas para obtener un semiéster de aceite de linaza maleinizado que tiene un valor de ácido de 100. Al semiéster (1.000 partes) se le añaden 30 partes de hidróxido de cobre (2,0% en peso como cobre metálico respecto al semiéster), a lo que sigue el mezclado a 100°C durante 2 horas. Después de enfriar la mezcla resultante a 30°C, se añaden 370 partes de monoetiléter de etilenglicol para diluir la mezcla al 70% de sólidos. La mezcla diluida se enfría entonces a temperatura ambiente y se añaden 143 partes de una disolución acuosa al 70% de resina fenólica monometilolada (marca "WP-71", producto de Gunel Chemical Industries, Ltd., Japón). A la mezcla se le añaden además 105 partes de trietilamina y 1.438 partes de agua desionizada para la neutralización, a lo que sigue la agitación a temperatura ambiente para preparar un barniz acuoso que contiene 35% de sólidos de resina. - - - - -
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

Ejemplo 1 de Comparación

- El semiéster (1.000 partes) de aceite de linaza maleinizado obtenido en el Ejemplo 1 se diluye con 357 partes de monoetiléter de etilenglicol al 70% de sólidos. Subsiguientemente se añaden 105 partes de trietilamina y 1.252 partes de agua desionizada a la mezcla diluida a temperatura ambiente para la neutralización y la mezcla se agita a temperatura
- 25.

ambiente para preparar un barniz acuoso del 35% de sólidos de resina. - - - - -

Ejemplo 2 de Comparación

5. Al semiéster (1.000 partes) de aceite de linaza maleinizado obtenido en el Ejemplo 1 se le añaden 357 partes de monoetiléter de etilenglicol y 143 partes de una disolución acuosa al 70% de resina fenólica monometilolada (la misma que en el Ejemplo 1) y la mezcla se agita a temperatura ambiente. Subsiguientemente se añaden además, para la neutralización, 105 partes de trietilamina y 1.395 partes de agua desionizada. La mezcla resultante se agita a temperatura ambiente para preparar un barniz acuoso al 35% de sólidos de resina. - - - - -

Ejemplo 3 de Comparación

15. A 1.000 partes del semiéster de aceite de linaza maleinizado obtenido en el Ejemplo 1 se le añaden 30 partes de hidróxido de cobre (2% en peso como cobre metálico respecto al semiéster) y la mezcla se calienta a 100°C durante 2 horas con agitación. La mezcla se enfría a 80°C y entonces se diluye con 370 partes de monoetiléter de etilenglicol al 70% de sólidos. A la disolución, enfriada después a temperatura ambiente, se le añaden 105 partes de trietilamina y 1.295 partes de agua desionizada para la neutralización y la mezcla se agita a temperatura ambiente para preparar un barniz acuoso de 35% de sólidos de resina. - - - - -

Cada uno de los barnices acuosos preparados en el Ejemplo 1 y en los Ejemplos 1, 2 y 3 de Comparación se diluye con agua desionizada a una concentración de 10% de sólidos para obtener un baño de recubrimiento electroforético.-

5. Una placa de acero dulce tratada con fosfato de zinc (marca: "Bonderite #37", producto de Nihon Parkerizing Co., Ltd., Japón), que sirve de ánodo y una placa de acero dulce no tratada que sirve de cátodo, se colocan en el baño, espaciadas en 15 cm. Se realiza la operación de recubrimiento electroforético bajo las siguientes condiciones: - - - - -

	relación del área de los electrodos	1 : 1
	área de recubrimiento	200 cm ²
15.	tiempo de aplicación de la corriente	2 minutos
	fuerza de energía	corriente rectific ada de plena on- da trifásica
	espesor del recubrimiento	25 μ

Después de la operación, la placa recubierta se lava con agua y se calienta a 170°C durante 30 minutos para obtener una placa de ensayo. Se valora el estado de la superficie de la placa de ensayo recubierta y se determinan la dureza y la resistencia a la corrosión de la placa, de la manera siguiente (Los resultados se dan en la Tabla 1): - - - - -

- 1) Estado de la superficie del recubrimiento: - - - - -
25. La superficie del recubrimiento se inspecciona al

Ojo desnudo para comprobar la lisura, el avejigamiento y las indentaciones y se valora según los criterios siguientes: - -

- A: Lisa y libre de avejigamiento e indentaciones.
- B: Ligeramente mala por lo que se refiere a la lisura pero casi libre de avejigamiento e indentaciones. - - - - -
- C: Falta de lisura y de uniformidad. - - - - -

2) Dureza al lápiz: - - - - -

Medida según JIS K 5.400. - - - - -

10. 3) Resistencia a la corrosión: - - - - -

Se realiza una incisión diagonal en la placa de ensayo con un cuchillo a través del recubrimiento hasta el sustrato. La placa de ensayo se coloca entonces en un ensayador de pulverización de sales a 35°C en el cual se utiliza una disolución acuosa al 5% de cloruro sódico. Se mide el tiempo que tarda en desarrollarse el óxido en la distancia de 3 mm de la incisión. - - - - -

Tabla 1

<u>Muestra</u>	<u>Ej. 1</u>	<u>Ej. 1 de Comp.</u>	<u>Ej. 2 de Comp.</u>	<u>Ej. 3 de Comp.</u>
20. Estado de la superficie del recubrimiento	A	C	C	B
Dureza	H	F	B	2B
25. Resistencia a la corrosión (horas)	Por lo menos 350	96	196	96

- La Tabla 1 demuestra que la composición acuosa de recubrimiento preparada según esta invención produce un recubrimiento electroforético que tiene excelente resistencia a la corrosión y que es mucho más alta que la dada por el
5. uso de la conocida resina de ácido carboxílico (Ejemplo 1 de Comparación) o por el uso de la misma en combinación con resina fenólica (Ejemplo 2 de Comparación) o por el uso conjunto de resina de ácido policarboxílico y compuesto de cobre (Ejemplo 3 de Comparación). Además, se demuestra que el recubrimiento obtenido en el Ejemplo 1 es mejor por lo que se
10. refiere a la dureza y a la lisura superficial que los obtenidos en los Ejemplos 1 a 3 de Comparación. - - - - -

Ejemplo 2

- A 1.781 partes de un éster obtenido haciendo reaccionar 2.105 partes de ácido graso de aceite de linaza y 752
15. partes de resina epoxi (marca: "Epikote 828", producto de Shell Chemical Co., Ltd., U.S.A.) se les añaden 446 partes de anhídrido maleico y 20 ml de xileno y la mezcla se hace reaccionar a 200°C bajo atmósfera de nitrógeno hasta que la
20. cantidad de anhídrido maleico libre se reduce a no más del 1,0%. A la mezcla de reacción, enfriada después de 140°C, se le añaden 180 partes de n-butanol y la mezcla se hace reaccionar a 140°C durante 1 hora para obtener un semiéster de éster epoxi maleinizado que tiene un valor de ácido de 99,5.
25. El éster se enfría a 100°C y entonces se diluye con 893 partes de monoetiléter de etilenglicol al 70% de sólidos. - - -

5. A temperatura ambiente, se añaden a 1.430 partes del semiéster anteriormente mencionado de resina epoxi maleinizada 1 partes de disolución en xileno de naftenato de cobre que contiene 5% de cobre metálico, (0,0005% en peso como cobre metálico con respecto al semiéster). Después de agitar la mezcla, se mezclan con ella 143 partes de disolución acuosa al 70% de bisfenol A dimetilolado (resina resol). Luego se añaden además, para la neutralización, 145 partes de disolución acuosa al 40% de hidróxido potásico y 928 partes de agua desionizada y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente para preparar un barniz acuoso al 40% de sólidos. - - - - -

Ejemplo 4 de Comparación

15. A 1.430 partes de disolución de monobutiléster de etilenglicol al 70% del semiéster de éster epoxi maleinizado obtenido en el Ejemplo 2 se les añaden 145 partes de disolución acuosa al 40% de hidróxido potásico y 1.060 partes de agua desionizada para la neutralización y la mezcla se agita a temperatura ambiente para preparar un barniz acuoso al 40% de sólidos. - - - - -

Ejemplo 5 de Comparación

25. A 1.430 partes de disolución de monobutiléster de etilenglicol al 70% del semiéster de éster epoxi maleinizado obtenido en el Ejemplo 2 se les añaden 143 partes de disolución acuosa al 70% de bisfenol A dimetilolado (igual que en

5. el Ejemplo 2) a lo que sigue otra adición de 145 partes de disolución acuosa al 40% de hidróxido potásico y 1.173 partes de agua desionizada para la neutralización y la mezcla se agita a temperatura ambiente para preparar un barniz acuoso al 40% de sólidos. - - - - -

Ejemplo 6 de Comparación

10. A 1.430 partes de disolución de monobutiléter de etilenglicol al 70% del semiéster de éster epoxi maleinizado obtenido en el Ejemplo 2 se les añaden 1 partes de disolución en xileno de naftenato de cobre que contiene 5% de cobre metálico (0,005% en peso como cobre metálico con respecto al semiéster) y la mezcla se agita a temperatura ambiente. Luego se añaden, para la neutralización, 145 partes de disolución acuosa al 40% de hidróxido potásico y 1.127 partes de agua desionizada. La mezcla resultante se agita para preparar un barniz acuoso al 40% de sólidos. - - - - -

15.

20. Cada uno de los barnices acuosos preparados en el Ejemplo 2 y en los Ejemplos 4, 5 y 6 de Comparación se formula para formar un baño de recubrimiento electroforético de la misma manera que en el Ejemplo 1, cuyas propiedades se ensayan. La placa de ensayo se prepara y se ensaya de la misma manera que anteriormente. Los resultados se indican en la Tabla 2 siguiente: - - - - -



Tabla 2

<u>Muestra</u>	<u>Ej. 2</u>	<u>Ej. 4 de Comp.</u>	<u>Ej. 5 de Comp.</u>	<u>Ej. 6 de Comp.</u>
5. Estado de la superficie del recubrimiento	A	B	B	B
Dureza	H	F	B	B
10. Resistencia a la corrosión (horas)	Por lo menos 320	72	148	72

15. La Tabla 2 revela que el barniz preparado de la composición acuosa de recubrimiento preparada según esta invención (Ejemplo 2) da alta resistencia a la corrosión, alta dureza y excelente lisura superficial. - - - - -

Ejemplo 3

20. A 1.430 partes de disolución de monobutiléter de etilenglicol al 70% del semiéster de éster epoxi maleinizado obtenido en el Ejemplo 2 se les añaden 112 partes de dietang lamina y 958 partes de agua desionizada para la neutralización y la mezcla se agita a temperatura ambiente para preparar un barniz acuoso al 40% de sólidos. - - - - -

25. A 100 partes del barniz acuoso se les añaden 25 partes de blanco de titanio, 1 parte de negro de carbono, 0,2 partes de hidróxido de cobre y 0,2 partes de óxido de cobre (0,3% en peso como cobre metálico con respecto al semiéster).

La mezcla se trata en un molino de bolas durante 20 horas para preparar una dispersión. - - - - -

5. A 126,5 partes de la dispersión se les añaden 150 partes del barniz acuoso al 40% y 10 partes de producto monoetilolado de butilfenol p-terciario al 70% y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se diluye con agua desionizada al 10% para preparar una composición acuosa de recubrimiento. - - - - -

Ejemplo 4

10. A 60 partes de aceite de linaza se les añaden 100 partes de 1,2-polibutadieno (que tiene un peso molecular de 1.200 y que contiene 89% de enlaces 1,2-vinilo y 11% de enlaces trans-1,4), 32 partes de anhídrido maleico y 2 partes de xileno y la mezcla se hace reaccionar a 200°C bajo atmósfera de nitrógeno hasta que la cantidad de ácido maleico libre se reduce a no más de 1,0%. A la mezcla de reacción, después de enfriada a 140°C, se le añaden 20 partes de n-butanol. La mezcla resultante se hace reaccionar a 140°C durante 1 hora y entonces se enfría a 100°C y después se diluye con monoetil
15. éter de etilenglicol al 70% de sólidos de la resina. - - - -
- 20.

A 100 partes de la disolución al 70% de la resina así obtenida se les añaden 8 partes de trietilamina y 126 partes de agua destilada para la neutralización, a fin de preparar una dispersión acuosa que contiene 30% de resina.-

A 100 partes de la dispersión de resina al 30% se les añaden 30 partes de óxido de hierro y 1 parte de negro de carbono. La mezcla se dispersa con un molino de bolas durante 20 horas para preparar una dispersión uniforme. - - -

5. A 100 partes de la dispersión se les añaden 200 partes de la dispersión acuosa al 30%, anteriormente mencionada, de resina y 30 partes de disolución de monobutiléter de etilenglicol al 70% del producto de reacción del semiester de aceite de linaza maleinizada obtenido en el Ejemplo 1 con hidróxido de cobre (0,5% en peso como cobre metálico con respecto al semiester), a lo que sigue otra adición de 10 partes de disolución acuosa al 70% de resina fenólica monometilolada. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos y entonces se diluye con agua desionizada al 12% para preparar una composición acuosa de recubrimiento. - - - - -
- 10.
- 15.

20. Las composiciones acuosas de recubrimiento obtenidas en los Ejemplos 3 y 4 se utilizan para el recubrimiento electroforético bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los resultados de ensayo se indican en la Tabla 3 siguiente. - - - - -

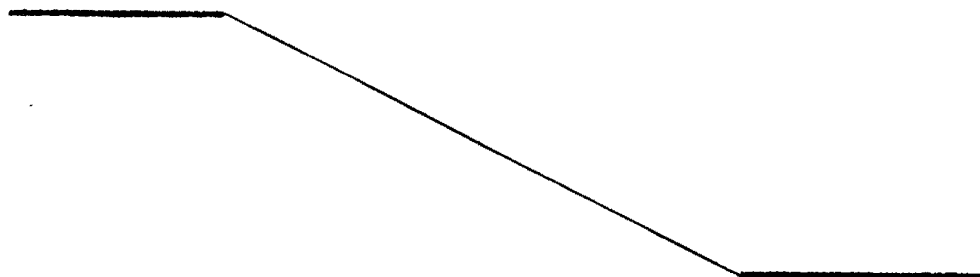


Tabla 3

<u>Muestra</u>	<u>Ejemplo 3</u>	<u>Ejemplo 4</u>
Estado de la superficie del recubrimiento	A	A
5. Dureza	H	2H
Resistencia a la corrosión (horas)	Por lo menos 480	Por lo menos 480

Las placas de ensayo utilizadas son las tratadas con fosfato de zinc, "Bonderite #37" (marca: recubrimiento químico de conversión de Nihon Parkerizing Co., Ltd., Japón).

Ejemplos 5 a 8

A 650 partes de "RJ-100" (marca: copolímero de alcohol alílico y estireno producido por Monsanto Chemical Co., Japón) se les añaden 680 partes de ácido graso de aceite de linaza y la mezcla se hace reaccionar a 220°C bajo reflujo de xileno hasta que el valor de ácido alcanza 10. A 800 partes del producto esterificado así obtenido se les añaden 100 partes de aceite deshidratado de castor, 100 partes de aceite de soja, 200 partes de anhídrido maleico y 20 partes de xileno y la mezcla se hace reaccionar a 190°C bajo atmósfera de nitrógeno hasta que la cantidad de anhídrido maleico libre se reduce a no más del 1,0%. A la mezcla de reacción, enfriada después a 150°C, se le añaden 520 partes de monoéster

de etilenglicol y la mezcla se hace reaccionar a 150°C durante 1 hora y luego se enfría a temperatura ambiente para obtener una disolución al 70% de semiéster de producto maleinizado. - - - - -

5. A 1.430 partes de disolución de resina al 70% se les añaden 120 partes de trietilamina y 950 partes de agua desionizada para la neutralización y la mezcla resultante se agita a temperatura ambiente para preparar un barniz acuoso al 40% de sólidos. - - - - -

10. Entonces, a 250 partes del barniz acuoso al 40% de sólidos se les añaden bióxido de titanio, óxido de hierro y estearato de cobre en la relación indicada en la siguiente Tabla 4 y la mezcla se dispersa en un molino de bolas durante 20 horas. A 230 partes de la dispersión se les añaden 10

15. partes de una disolución acuosa al 70% de resina fenólica monometilolada y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos y después se diluye con agua desionizada para preparar una composición acuosa de recubrimiento que tiene una concentración de sólidos del 10%. - - - - -

20.

Tabla 4

	<u>Ej. 5</u> <u>(partes)</u>	<u>Ej. 6</u> <u>(partes)</u>	<u>Ej. 7</u> <u>(partes)</u>	<u>Ej. 8</u> <u>(partes)</u>
Barniz acuoso al 40%	250	250	250	250
TiO ₂	10	10	10	10
25. Fe ₂ O ₃	20	20	20	20

Tabla 4 (cont.)

	<u>Ej. 5</u> <u>(partes)</u>	<u>Ej. 6</u> <u>(partes)</u>	<u>Ej. 7</u> <u>(partes)</u>	<u>Ej. 8</u> <u>(partes)</u>
5. Estearato de cobre (que contiene 10% de cobre metálico)	0,1	20	0,003	70
10. Contenido de cobre metálico respecto a resina de ácido poli-carboxílico (%)	0,01	2,0	0,0003	7,0

Las composiciones acuosas de recubrimiento obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 se utilizan para la operación de recubrimiento electroforético bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1. Los resultados de ensayo se indican en la siguiente Tabla 5. - - - - -

Tabla 5

	<u>Muestra</u>	<u>Ej. 5</u>	<u>Ej. 6</u>	<u>Ej. 7</u>	<u>Ej. 8</u>
	Estado de la superficie del recubrimiento	A	A	A	B
20.	Dureza	2H	H	HB	F
	Resistencia a la corrosión (horas)	Por lo menos 480	Por lo menos 480	164	216
25.	Resistencia al agua*	Buena	Buena	Buena	Reblandecimiento y puntos de óxido

Nota:* El estado de recubrimiento se observa después de sumergir la muestra en agua desionizada a 40°C durante 10 días. - - - - -

Ejemplos 9 a 19

Se preparan barnices acuosos, que contienen 35% de sólidos de resina, de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se utilizan varios compuestos de cobre indicados en la Tabla 6 en vez del hidróxido de cobre. - - - - -

Cada uno de los barnices acuosos así obtenidos se dispone electroforéticamente de la misma manera que en el Ejemplo 1. Cada una de las películas de recubrimiento así obtenidas es excelente por lo que se refiere a licura superficial y a resistencia a la corrosión y es de alta dureza. - -

Tabla 6

<u>Ejemplo nº</u>	<u>Compuesto de cobre</u>
	9 Benzoato de cobre
	10 Laurato de cobre
15.	11 Palmitato de cobre
	12 Oleato de cobre
	13 Abietinato de cobre
	14 Oxido de cobre
	15 Sulfato de cobre
20.	16 Cloruro de cobre
	17 Fosfato de cobre
	18 Cromato de cobre
	19 Carbonato básico de cobre

N O T A

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

REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento de preparación de composiciones acuosas de recubrimiento, que contienen un medio acuoso en el que se dispersa una resina de ácido policarboxílico insaturado neutralizada con una base y una resina fenólica de tipo resol, caracterizado porque dicha composición se dota además de un compuesto de cobre que se dispersa en el medio acuoso en una cantidad de 0,0005 a 55 en peso en términos de cobre metálico, basado en dicha resina de ácido policarboxílico. - - - - -
10. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto de cobre es una especie elegida del grupo compuesto por sales de cobre de un ácido orgánico o inorgánico, hidróxidos de cobre y óxidos de cobre. - -
15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho compuesto de cobre es una especie elegida del grupo compuesto por naftenato de cobre, benzoato de cobre, laurato de cobre, palmitato de cobre, estearato de cobre, olento de cobre, abistinato de cobre, sal de cobre de ácido oleico maleinizado, sal de cobre de aceite de tung fumérico, hidróxidos de cobre óxidos de cobre, sulfato de co-
- 20.

bre, cloruros de cobre, fosfato de cobre, cromato de cobre y carbonato básico de cobre. - - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto de cobre se utiliza en una cantidad de 0,001 a 3% en peso en términos de cobre metálico basado en la resina de ácido policarboxílico insaturado. - - - - -

10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina de ácido policarboxílico tiene un valor de yodo de por lo menos 20 y un valor de ácido de por lo menos 20. - - - - -

15. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha resina de ácido policarboxílico es por lo menos una especie elegida del grupo compuesto por producto maleinizado de aceite secante, resina de poliéster, que tiene por lo menos un grupo carboxilo, producto de reacción maleinizado de ésteres de resinas epoxi, resina alquido modificada con ácido graso y polibutadieno maleinizado. - - - - -

20. 7.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE COMPOSICIONES ACUOSAS DE RECUBRIMIENTO". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la

presente memoria que consta de veinticinco hojas, foliadas
y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADRID, 7 NOV 1974

P. A. M. CURELL SUÑOL 

mcm/maf.