



ESPAÑA

10	ES	11	NUMERO	10	AT
		21	453,069		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			5-11-76		

PATENTE DE INVENCIÓN

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 53 593.7	28-11-75	Alemania
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08C, C08F	
64 TITULO DE LA INVENCIÓN		
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE EMULSIONES DE ACEITE POLIMERO MODIFICADAS QUE CONTIENEN GRUPOS CARBOXILOS: SOLUBLES EN AGUA DESPUES DE LA NEUTRALIZACION CON BASES."		
71 SOLICITANTE (S)		
Dr. Kurt Herbert & Co. Gesellschaft mit beschänkter Haftung vom. Otto Louis Herberts.		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. Hans-Peter Patzschke		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
Don Eleuterio GONZALEZ VACAS.-		

CONCEDIDA
19 OCT. 1977

POOR
QUALITY

Esta invención se refiere a emulsiones de aceite polimérico modificadas, diluibles con agua que portan grupos carboxílicos.

5.- La presente invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de las mencionadas emulsiones de aceite polimérico así como materiales de recubrimiento, especialmente para el electro-barnizado por inmersión, que contengan estas emulsiones de aceite polimérico como aglutinante. Estos materiales de recubrimiento acuosos se fabrican en forma, que
10.- las mencionadas emulsiones de aceite polimérico modificadas se neutralizan con una base y se diluyen poco a poco con más agua, en su caso añadiendo disolventes.

15.- Las demandas técnicas de aplicación de la industria al electro-barnizado por inmersión y los crecientes esfuerzos para la protección del medio ambiente conducen en la industria de los barnices a unos desarrollos, que mejoran la protección contra la corrosión por el empleo de sistemas de resinas, que al secar al horno despiden poco disolvente u otras sustancias nocivas al aire. Se conocen aceites poliméricos de olefina modificados, diluibles con agua que portan grupos carboxílicos y
20.- que se fabrican por transformación de ácidos dicarbónicos no saturados de α, β o de sus anhídridos, especialmente anhídrido maleico, en su caso en una mezcla con ácidos monocarbónicos no saturados de α, β y/o de (semi-)ésteres y/o (semi-)amidas de estos ácidos, con aceites poliméricos de olefina principalmente exentos de grupos carboxílicos. (DE-AS 1 929 593).
25.- Por otra parte se conoce la transformación parcial en emulsiones de aceites maleicos y el secado de estos productos en combinación con formaldehído de fenol o resina de melamina (DE-OS 1 494 453). A causa de su alta viscosidad estos productos se
30.-

dejan elaborar mal electroforéticamente y producen al secarlos al horno grandes molestias por olores. Empleando chapas no fosfatadas se consiguen después de 144 horas unos resultados --
ASIM completamente inservibles. Los resultados indicados en la
5.- DE-OS 1 494 453 tabla 2 se refieren a la utilización de chapas fosfatadas. Se conoce por otra parte el empleo de los precipitados aceites polímeros de olefina, sobre todo aceites de butadieno maleico, en combinación con ácidos fenolresolcarbónicos (DE-AS 1 929 593), a fin de conseguir una mejora de la protección contra la corrosión. Sin embargo estos productos muestran solamente unas tensiones de separación muy bajas, y su comportamiento de separación es muy susceptible a la temperatura. --
Por el empleo de resinas de formaldehído de fenol los mismos --
constituyen a la vez un gran peligro para el medio ambiente, --
10.- ya que ensucian las aguas residuales durante el procedimiento de fabricación (fenoles, sales inorgánicas) y el aire al secar las películas (desdoblamiento de formaldehído).

Esta invención se basa en el planteamiento de la --
tarea de encontrar una imitación de aceite polímero modificadas,
20.- diluibles con agua que porten grupos carboxilos, que se puedan separar con una buena protección contra la corrosión bajo grandes tensiones y a temperaturas relativamente altas.

El objeto de la invención son por lo tanto las imi-
taciones de aceite polímero modificadas, diluibles con agua que --
portan grupos carboxilos, fabricadas por transformación de --
25.- ácidos dicarbónicos no saturados de α, β o sus anhídridos, especialmente anhídrido maleico, en su caso en una mezcla con ácidos monocarbónicos no saturados de α, β , y/o de (semi-)ésteres y/o (semi-) amidas de estos ácidos, con aceites polímeros de olefina principalmente exentos de grupos carboxilos,
30.-

caracterizadas porque se fabrican empleando imidas de ácido -
dicarbónico no saturadas de α, β como producto de partida y/o
por la introducción de grupos de imidas en el producto de --
transformación en tal cantidad, que las imidas de aceite po-
5.- límero contengan por gramo de resina 2.0 a 3.5 miliequivalen-
tes, especialmente de 2.4 a 3.0 grupos carboxilos miliequiva-
lentes, especialmente de 0.6 a 1.4 grupos de imidas miliequi-
valentes, siendo de 100 miliequivalentes de la suma de grupos
10.- carboxilos miliequivalentes y grupos de imidas miliequivalen-
tes de 10 a 40 miliequivalentes, preferentemente de 20 a 30 -
miliequivalentes grupos de imidas. Los respectivos (preferi-
dos) valores límite inferiores y superiores indicados pueden
combinarse a voluntad entre ellos.

También es objeto de la presente invención un pro-
cedimiento para la fabricación de imidas de aceite polímero
15.- modificadas, diluibles con agua que portan grupos carboxilos
por transformación de ácidos dicarbónicos no saturados de $\alpha,$
 β o sus anhídridos, sobre todo anhídrido maleico, en su caso
en una mezcla con ácidos monocarbónicos no saturados de $\alpha, -$
20.- $\beta,$ y/o de (semi-) ésteres y/o (semi-)amidas de estos ácidos,
con aceites polímeros de olefina principalmente exentos de -
grupos carboxilos, caracterizado porque

a) como productos de partida se emplean por lo menos
parcialmente imidas de ácido dicarbónico no saturadas de α, β
25.- y/o.

b) porque los productos de transformación de ácidos
y aceites polímeros de olefina, que portan grupos carboxilos, se
transforman con sustancias que forman imidas, seleccionándose
las cantidades de las sustancias de partida de forma, que las
30.- imidas de aceite polímero contengan por gramo de resina de 2.0

5.- a 3.5 miliequivalentes, especialmente de 2.4 a 3.0 miliequivalentes de grupos carboxilos, especialmente de 0.6 a 1.4 miliequivalentes de grupos de imidas, siendo de 100 miliequivalentes de la suma de grupos carboxilos miliequivalentes y grupos de imidas miliequivalentes de 10 a 40 miliequivalentes, preferentemente de 20 a 30 miliequivalentes grupos de imidas.

10.- El objeto de este invento es además un material acuoso de recubrimiento, especialmente para el electro-bar-nizado por inmersión, que contiene un aglutinante diluible con agua por neutralización con una base y en su caso disolventes orgánicos, caracterizado porque como aglutinante contiene conforme a una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 imidas de aceite polímero modificadas, diluibles con agua que portan grupos carboxilos y en su caso de forma adicional otras resinas sintéticas compatibles.

15.- Con preferencia el peso molecular medio de los aceites polímeros de olefina principalmente exentos de grupo carboxilos, que se emplean como producto de partida, es de 500 a 2500, preferentemente de 1000 y 2000. La viscosidad de la imida de aceite polímero obtenida como producto final es convenientemente de 300 a 1500 m Pas, preferentemente de 500 a 1200 m Pas, medida el 50% (peso/peso) en glicol de butilo a 25° C.

20.- La formación de imidas se realiza convenientemente por reacción de amoniaco o urea con el producto de transformación de ácidos dicarbónicos no saturados de α, β o sus anhídridos, en su caso en una mezcla con ácidos monocarbónicos no saturados de α, β y/o de (semi-)ésteres y/o (semi-)amidas de estos ácidos con aceites polímeros de olefina principal-

30.-

nente exentos de grupos carboxilos.

- 5.- Sorprendentemente se encontró que en chapas brillantes se obtienen buenos resultados reproducibles de protección contra la corrosión con aceites maleicos de butadieno no separados eléctricamente, si una parte de los grupos de anhídridos se transforma en grupos de imidas. Esto resulta especialmente sorprendente porque según el estado de la técnica antes mencionado (DE-OS 1 494 453) la introducción de grupos de imidas en los aceites maleicos no tiene el efecto,
- 10.- que también pudieran conseguirse en chapas brillantes unos resultados de protección contra la corrosión servibles en separación electroforética con alta tensión de separación. Según el invento se obtienen películas lisas, que se pueden separar con grandes tensiones de separación, con lo cual mejora
- 15.- el sistema de barnizado. Si se emplean los productos combinados de aceites de butadieno maleicos y ácidos fenolresolcarbónicos conforme al estado de la técnica, deben controlarse muy exactamente las temperaturas de separación. Cuando la temperatura del baño supera los 20 a 25° C, ya no se consiguen películas lisas. Por esta razón son necesarios unos dispositivos
- 20.- de refrigeración extraordinariamente costosos, a fin de mantener la temperatura del baño de separación lo suficientemente baja. Utilizando la imida de aceite polímero según la invención el baño de separación puede presentar sorprendentemente
- 25.- unas temperaturas considerablemente más altas, por ejemplo de hasta aproximadamente 30 a 35° C y en ciertas circunstancias temperaturas aún más altas, consiguiéndose a la vez una gran tensión de separación. Las amidas de aceite polímero según la invención ofrecen además la ventaja de que no se puedan producir reducciones de las moléculas por las reacciones
- 30.-

de saponificación.

Después del secado al horno los aceites de aceite -
polímero dan unas películas altamente resistentes a la corro-
sión por niebla salina y la atmósfera de la industria. Como
5.- una ventaja especial puede considerarse el hecho de que estos
recubrimientos muestran ya unas buenas propiedades protecto-
ras contra la corrosión en superficies de hierro no tratadas
previamente. Gracias a este hecho las películas de barniz com-
pensan mejor las variaciones en la calidad de la chapa y en -
10.- el tratamiento previo (limpieza, fosfatación), lo que supone
una gran ventaja para la industria.

El aceite polímero de olefina empleado según la in-
vención como producto de partida consta por lo menos en apro-
ximadamente un 50 por ciento en peso de aceites de 1,4-cis-po-
15.- libutadieno.

La fabricación de aceites polímeros maleicos de ole-
fina de anhídrido de ácido maleico y polihidrocarburos no sa-
turados es conocida y se realiza convenientemente de la si-
guiente forma:

20.- Los polimerizados adecuados de dienos se producen -
de 1,3-butadieno y/o isopreno y/o 2,3-dimetilbutadieno-1,3 -
y/o cloropreno, en su caso con otros monómeros copolimeriza-
bles como estireno, α -metilestireno, (met) acrilnitrilo, éste-
res de ácidos (met)acrílicos, ésteres vinílicos, éster vinilí-
25.- co, vinilquetonas. Los polimerizados contienen sobre todo com-
binaciones dobles aisladas, que en su caso se hidrogenan par-
cialmente. La configuración de los polímeros de aceites (1,4-
cis, 1,4-trans o 1,2-vinil) puede variar a causa de las con-
diciones de polimerización empleadas (temperatura, cataliza-
30.- dor, presión). La selección del polimerizado de dieno depen-

de habitualmente de las propiedades mecánicas y eléctricas -
deseadas y necesarias en el recubrimiento acabado; se prefiere
re el aceite de 1.4-cis-polibutadieno. Los extremos de las ca-
denas pueden contener grupos carboxilos, que resultan de los
5.- separadores de cadenas. El aceitepolimero de olefina puede -
mezclarse antes de la maleinización hasta un 20 por ciento -
en peso con resinas de ciclopentadieno, resina de indeno de -
cumarona, caucho desintegrado o ciclocaucho.

Los aceites polimeros de olefina maleinizados ade-
cuados en el sentido de la invención tienen un contenido de
10.- anhídrido de ácido maleico de aproximadamente 15 a 30 porcen-
tajes en peso, preferentemente de 20 a 26 porcentajes en pe-
so. La transformación del aceite de butadieno con el anhídri-
do de ácido maleico tiene lugar en presencia de disolventes
15.- e inhibidores, a fin de evitar la gelatinización del produc-
to o mantener la viscosidad lo más baja posible. Se añade --
tanto disolvente, que se obtenga un cuerpo sólido de resina
del 85 al 97 por ciento en peso, preferentemente del 90 al 95
por ciento en peso. Para la selección del disolvente se hacen
20.- las siguientes demandas:

1º No debe reaccionar con los diferentes componen-
tes de la resina a través de sus grupos funcionales.

2º Los disolventes con una constante de transmisión
mayor dan productos menos viscosos.

25.- 3º El punto de ebullición de toda la mezcla debe ser
de forma que la mezcla aún pueda tener una reacción del anhí-
drido del ácido maleico con las combinaciones doble no satura-
das.

4º Después de la reacción de adición debe destilar-
30.- se bien, los posibles restos no deben causar defectos como --

cráteres en el barnizado.

5º Debe ser bien comparable con el aceite de butadieno maleizado y con sus modificaciones.

5.- Como disolventes pueden emplearse por ejemplo hidrocarburos aromáticos como toluol, xilol, etilbenzol o cumol, -quetonas como metilicobutilquetona o ciclohexanon, éster como isocamilacetato. Se prefiere xilol técnico.

10.- La cantidad del disolvente añadido depende del punto de ebullición del disolvente, de la capacidad de retención de la resina, de la altura de relleno de la caldera de reacción y de la temperatura de reacción elegida. Según la temperatura de reacción pueden fabricarse con xilol resinas con el siguiente cuerpo sólido aproximado:

	<u>Temperatura de reacción</u>	<u>Cuerpo sólido</u>
15.-	200°C	92 por ciento en peso
	220°C	94 por ciento en peso
	240°C	96 por ciento en peso

A la misma temperatura se consigue una resina más fluida con un cuerpo sólido de valores más bajos.

20.- Como medios de inhibición son apropiados de 0.01 a 2.0 porcentajes en peso de arilaminas como derivados de difenilamina, naftilamina o p-fenilendiamina y/o fenoles impedidos estéricamente como 2.6-di-tert-butil-4-metil-fenol o 2.4-diacetil-6-tert-butilfenol y/o fenotiacina y/o derivados de quinolina. La tendencia a la gelatinización se suprime más fuertemente con inhibidores amínicos, pero la reacción lleva a productos más oscuros que con los fenoles. Los compuestos de cobre conducen a productos no empleables.

25.- La temperatura de reacción es de aproximadamente 180 a 260° C, preferentemente de 190 a 200° C. Se trabaja bajo

30.-

una atmósfera gaseosa protectora como nitrógeno.

Las imidas de aceite polímero se fabrican preferentemente por transformación de los aceites polímeros que contengan anhídrido con amoniaco, compuestos que despiden amoniaco en condiciones de reacción, aminas o amidas primarias, preferentemente por reacción con urea o ureas monosustituídas.

5.-

Las monoamidas que se producen en principio se disgregan a temperaturas de más de 80°C, especialmente más de 120°C, hasta que ya no se desdoble ningún dióxido de carbono. Esta transformación se realiza convenientemente en presencia de disolventes como xilol, quetonas, dimetilformamida, bencinas con un punto de ebullición superior o en su caso de hidrocarburos clorurados. Para completar la reacción puede aumentarse la temperatura de reacción a 250°C, después de la debilitación del desarrollo de CO₂, que al principio es muy fuerte. El agua de reacción formada se destila en su caso en vacío con el disolvente. La transformación con urea se dirige de forma, que el índice de acidez del producto final quede entre 100 y 250, especialmente entre 150 y 200. El índice de acidez del aceite de butadieno maleinizado se reduce en por lo menos 30, especialmente por los menos 50 unidades por la formación de imidas.

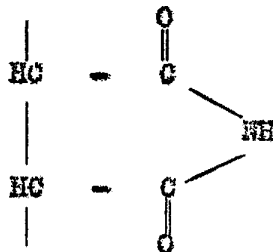
10.-

15.-

20.-

Bajo grupos de imidas de cinco elementos en el sentido de la invención se entienden los de la siguiente fórmula:

25.-



I.-

30.-

incorporándose estos grupos por lo menos a través de un enla-

ce libre de átomos de carbono en la molécula de la inida de aceite polímero. La otra valencia libre puede incorporarse también en la molécula de la inida de aceite polímero o saturarse mediante hidrógeno.

- 5.- En el sentido de la invención es 1 miliequivalente el peso equivalente del respectivo grupo en miligramos. El peso equivalente del grupo carboxilo es por ejemplo de aproximadamente 45 g. Si en 1 g de resina están contenidos 45 mg. de grupos carboxilos, contiene 1 g de resina, 1 miliequivalente de grupos carboxilos. En el sentido de la invención el concepto "grupos carboxilos" abarca también grupos de anhídridos de ácidos, por ejemplo ácido maleico en el sentido de que 1 equivalente del grupo de anhídrido se cuenta como 2 equivalentes de grupos carboxilos.
- 10.-
- 15.- El aglutinante diluible con agua se fabrica según el procedimiento normal por neutralización con bases y agua destilada o desionizada, quizá añadiendo disolventes adecuados. Debe observarse que la dilución a un cuerpo sólido más bajo se realiza paso a paso, a fin de no evitar coágulos solubles síntomas de precipitación en el envejecimiento. Los diferentes pasos ya se dan previamente por el material de relleno ácido concentrado o por la mezcla del concentrado en el depósito de mezcla previa.
- 20.-
- 25.- Para la práctica aplicación del recubrimiento según la invención se llena en primer lugar un depósito, en el cual se realiza el recubrimiento, con el material de recubrición lo suficientemente diluido. Por el consumo de aglutinante durante la marcha de este depósito es necesario que se rellene con un concentrado de aglutinante. Este concentrado de aglutinante para el material de relleno puede fabricarse por ejemplo
- 30.-

de dos maneras:

5.- 1.- Por hidrólisis previa de los restantes grupos de anhídridos bajo adición de agua en poco excedente estequiométrico a temperaturas de 80 a 120°C y en su caso bajo presión y posterior adición de disolventes alcohólicos o glicólicos, a un cuerpo sólido del 70 al 90 por ciento en peso.

10.- 2.- Por hidrólisis previa con agua como bajo 1.- y adición simultánea o posterior de la cantidad de base necesaria para el material de relleno ácido. La ulterior dilución con agua a un cuerpo sólido del 60 al 80 por ciento en peso se realiza de forma que la cantidad total de agua se divide en porciones que correspondan a una serie geométrica creciente o ascendente.

15.- Los disolventes orgánicos, antioxidantes y otras sustancias adiciones decedadas como reticulantes auxiliares se añaden en la última fase o en la pigmentación.

20.- La estabilidad contra el envejecimiento de estos baños se consigue por adición de inhibidores fenólicos, como por ejemplo hidroquinona, 2.6-di-ter-butil-4-metilfenol, 2.4-dimetil-6-ter-butilfenol o por aminas aromáticas como fonil-naftilamina, derivados de difenilamina o p-fenilendiamina. Los inhibidores amínicos ofrecen la ventaja, que se precipitan en muy poca medida en el ánodo, no influyendo así en el proceso de secado de la película.

25.- Las bases adecuadas para la neutralización según la invención son aparte de amoníaco alquilaminas primarias, secundarias y terciarias, por ejemplo dietilamina, trietilamina, morfolina, así como alcanilaminas como diisopropanolamina, trietanolamina, 2-dimetilamino-2-metil-propanol, dimetilaminoetanol o posiblemente también en pequeñas cantidades alquilamino-

30.-

- liaminas comoetilendiamina, o dietilentriamias, posiblemente también hidróxidos de amonio cuaternarios como por ejemplo hidróxido de trietilbencoilamonio. El neutralizante de aminas influye en la estabilidad mecánica de la dispersión acuosa. Se prefieren bases de nitrógeno volátiles como amoníaco o trietilamina, pero también pueden emplearse bases no volátiles como por ejemplo litio, sodio, potasio como hidróxidos o por ejemplo carbonatos como sales alcalinas. Por regla general se añade tanta base como necesita la imida de aceite polimero que contiene grupos carboxilos, para disolverse en agua. Preferentemente se emplea la base en inferioridad estequiométrica, es decir de 0,5 a 1,0 equivalente de amina con respecto a equivalentes de grupos carboxilos, puesto que se presentan defectos superficiales si las cantidades de aminas son demasiado grandes. En un cuerpo sólido de 10 a 15% el valor-pH de la dispersión neutralizada debe ser aproximadamente de 6,8 a 7,3. La viscosidad de la dispersión aumenta con un valor-pH más bajo y disminuye con un valor-pH más alto.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.- Para ayudar a la diluibilidad con agua, al manejo más fácil de las resinas concentradas y para la estabilización de las emulsiones los materiales de recubrimiento según la invención pueden contener también disolventes. En mayores cantidades se emplean para bajar la viscosidad disolventes mezclables ilimitadamente con agua, como por ejemplo alcoholes como metanol, isopropanol o butanol secundario, los semióteres de glicoles como etilenglicolmonoetiléter o etilenglicol-monotubiléter, o ceto-alcoholes como diacetonalcohol.
- 25.-
- 30.- Las anomalías de viscosidad en forma de una "montaña de agua", que se observa con frecuencia en la dilución, -

puede mejorarse especialmente bien por adición de disolventes con una solubilidad limitada en agua como n-butanol, amilalcohol, isoferona o metilisobutilquetona, lo cual influye positivamente en la diluibilidad de las resinas.

5.- Por adición de pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos o alifáticos de diferentes longitudes de cadena pueden dispersarse mejor en la fase acuosa los componentes no solubles en agua de la resina, aumentarse su estabilidad y mejorarse la fluidez de la película precipitada.

10.- Para promover la reticulación de la película resulta con frecuencia conveniente añadir a las emulsiones sustancias secas como por ejemplo resinatos, octoatos de hierro, mangano, cobalto y posiblemente formadores radicales como por ejemplo peróxidos, hidropéroxidos o peréster con diferentes temperaturas de descomposición o también aceleradores de la vulcanización.

15.- Los siguientes ejemplos explican la fabricación de las mezclas de resinas según la invención y su separación electroforética. El invento no se limita a los ejemplos de realización, sino que puede variarse por medio de numerosas modificaciones. Para la modificación de las propiedades técnicas de aplicación pueden emulsionarse adicionalmente en pequeñas cantidades resinas de maleinatos, éster de colofonia, copolimerizadas de estírol-alfa alcohol y sus ésteres, epicotésteres, copolimerizadas de éster de (met)-ácido acrílico, resinas de quetona y fenol, melamina, urea-formaldehído, poliésteres sin aceite y resinas alquídicas así como poliviniléter, aumentándose considerablemente el límite de la "cargabilidad" por el aumento del índice de acidez de la resina básica o por evitar un choque de precipitación en la dilución

20.-

25.-

30.-

con agua.

Ejemplo 1

- 5.- 1617 g de un aceite de 1,4-cis-polibutadieno con un peso molecular medio de aproximadamente 1500 se calientan en un émbolo de 4 litros junto con 250 g de xilol técnico, 5 g de un producto protector contra el envejecimiento usual en el mercado del tipo diarilamina bajo nitrógeno a una temperatura de aproximadamente 140° C. Después de la adición de 533 g de anhídrido de ácido maleico se calienta la temperatura a 195° C y se mantiene así, hasta que ya no se pueda comprobar ningún anhídrido de ácido maleico. Después del enfriamiento a 165 a 170° C se entremezclan muy lentamente en cantidades muy pequeñas 75 g de urea, produciéndose una fuerte espuma a causa del desdoblamiento de dióxido de carbono.
- 10.- Cuando disminuye la formación de espumas se aumenta la temperatura a 190° C y se lava con un fuerte chorro de nitrógeno, hasta que ya no se pueda comprobar ningún dióxido de carbono con lejía de berita. A continuación se destila en vacío el disolvente. Se miden los siguientes valores finales:
- 20.- Viscosidad: 559 mPas (medida como solución al 50% en butilglicol a 25° C).
Indice de acidez: 152 (medido con KOH acuoso).
- 25.- 1 g de resina contiene 2.71 miliequivalentes de grupos carboxilos y 1.15 miliequivalentes de grupos de imidas. A 100 miliequivalentes de la suma de miliequivalentes de grupos carboxilos y miliequivalentes de grupos de imidas corresponden por lo tanto 23 miliequivalentes de grupos de imidas.
- Concentrado de relleno:
- 30.- 1780 g de la resina antes obtenida se mezclan con 80 g de agua destilada o desionizada y después con 225 g de -

una mezcla de butilglicol y butanol secundario (1:1) y se hidrolizan durante 3 horas a 80° C.

5.- Cuerpo sólido: 85.6 porcentajes en peso (medido por calentamiento durante 40 minutos a 180° C en el armario de secado por aire en circulación).

Baño de precipitación:

233.6 g del material de relleno se diluyen lentamente con 14.2 g de trietilamina y 1752 g de agua destilada,

10.- Valor-NEQ: 68 (= miliequivalente de amina por 100 g de resina sólida).

Cuerpo sólido: 10.1 porcentajes en peso (medido por calentamiento durante 15 minutos a 185° C en el armario de secado por aire en circulación).

15.- El baño diluido se deja bajo agitación durante 24 horas. La tensión de precipitación fué en chapas Bondar-127 de 340 voltios para 25/u de espesor de la película seca. La película separada en dos minutos a 30° C, se secó después del lavado con agua durante 30 minutos a 175° C. Bajo carga en la caja de riesgo salino (según ASTM B 117-61) resulta después de 20.- 144 h en una chapa no bonderizada, desengrasada una falta de oxidación en el corte de 1 a 1.5 mm.

Ejemplo 2

Procedimiento como en el ejemplo 1, pero empleando las siguientes cantidades de material:

25.- 1300 g de aceite de 1.4-cis-polibutadieno (peso molecular aproximadamente 1500).

500 g de aceite de 1.3-polipentadieno (peso molecular aproximadamente 1000).

250 g de xilol técnico.

30.- 1.3 g de material protector contra el envejecimiento

399 g de anhídrido de ácido málico.

51 g de urea

Valores finales:

Viscosidad: 63 mPas (al 50% en butilglicol a 25°C)

5.-

Índice de acidez: 121 (medido en KOH acuoso).

1 g de resina contiene 2.16 miliequivalentes grupos carboxilos y 0.77 miliequivalentes de grupos de imidas. A 100 miliequivalentes de la suma de miliequivalentes de grupos carboxilos y miliequivalentes de grupos de imidas corresponden por lo tanto 21 miliequivalentes de grupos de imidas.

10.-

Concentrado de relleno:

1870 g de la resina antes obtenida se hidrolizan durante 3 horas a 80°C con 84 g de agua y se mezclan a continuación con 236 g de butilglicol-butanol secundario (1:7).

15.-

Cuerpo sólido: 85,3 por ciento en peso.

Baño de precipitación:

234,5 g del material de relleno se diluyen lentamente con 10.1 g de trietilamina y 1755 g de agua destilada.

20.-

Valor-NBQ: 47

Cuerpo sólido: 9.98 por ciento en peso.

La temperatura de precipitación era de 30°C y la tensión de precipitación de 360 voltios para 25/μ de espesor de la película seca.

25.-

Ejemplo 3

3075 g de un aceite de polibutadieno 1,4-cis con un peso molecular medio de aproximadamente 1500 se calientan en un matraz de 6 litros juntamente con 450 g de xilol técnico, 2,5 g de un medio antiensvejecimiento corriente en

30.-

5.- el mercado del tipo diarilamina bajo nitrógeno a una temperatura de unos 140° C. Después de agregar 972 g de anhídrido maleico se calienta a una temperatura de 190 a 195°C y se mantiene esta temperatura hasta que no pueda comprarse ningún anhídrido maleico libre más. Después de agregar 900 g de xilol técnico se enfrió a 90 a 95° C y se introdujo 65 g de amoníaco gaseoso con aparato cerrado. Una vez terminada la reacción exotérmica se calentó bajo separación de agua lentamente a 160 a 170° C. Cuando ya no se desprenda más agua, se destila el disolvente bajo vacío. Se obtienen los siguientes valores finales:

Viscosidad: 440 mPas (medido como solución al 50% en butilglicol a 25° C).

Índice de ácidos: 163 (medido con KOH acuoso)

15.- 1 g de resina contiene 2,91 grupos carboxílicos mEquiv. y 0,94 grupos imídicos mEquiv. A 100 mEquiv. de la suma de grupos carboxílicos y grupos imídicos mEquiv. corresponden 24 grupos imídicos mEquiv.

20.- Baño de separación: 200 g de la resina anteriormente obtenida se diluyen sucesivamente con 15 g de butilglicol, 15 g de sec.-butanol, 20,2 g de trietilamina y 1950 g de agua destilada o deionizada y se remueve (agita) durante 24 horas en recipiente cerrado. La tensión de separación fue sobre chapas de Bondar 127 de 230 Volt. para 25 /a espesor de la película seca. La película separada en 2 minutos a 30°C se ahornó (quemó) durante 30 minutos a 175°C después de lavarla con agua. La superficie estaba impecablemente lisa.

Ejemplo 4

30.- Modo de proceder como en el ejemplo 3, pero en

placando las cantidades de material siguientes:

900 g de aceite de polibutadieno 1,4-cis (peso molecular aprox. 1500).

5.- 900 g de aceite de polibutadieno con peso molecular de 1800 a 2000 (30% 1,4 cis, 40% 1,4-trans, 30% 1,2-grupos de vinilo).

220 g de xilol técnico.

2,7 g medio antiarvejecimiento

485 g anhídrido maleico

10.- 45 g amoníaco, gaseoso (gaseiforme)

Valores finales:

Viscosidad: 378 mPa.s (al 50% en butilglicol)

Índice de ácidos: 124 (medido con KOH acuoso)

15.- 1 g de resina contiene 2,21 grupos carboxílicos mEqiv. y 1,16 grupos amídicos mEqiv. A 100 miliequivalente de la suma de grupos carboxílicos mEqiv. y grupos amídicos mEqiv. corresponden 34 grupos imídicos mEqiv.

20.- Baño de separación (preparado como en el ejemplo 3). La tensión de separación fue con 2 minutos a 30°C de 330 Volt para 25 μ espesor de la película seca.

25.- El término "Ciclocsauche" en el sentido de la solidez se describe por ejemplo en las memorias de patentes alemanas 675.567, 705.399 y 706.912 y en el Römppe Chemiewörterbuch, 7ª edición, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung - Stuttgart, página 718.

El término "(Met)acril" comprende "acril" y/o "metacril". El peso molecular medio se indica como término medio numérico (aprox. + 20%) y se determinó con el método de la presión del vapor.

30.- Los 1,4-cis-polibutadienos son conocidos para el

5.- experto y comprenden aquellos con una cis-1,4-configuración superior al 40% aproximadamente. El 1,4-cis-polibutadieno con un peso molecular medio de 1500, que se menciona en los ejemplos, contiene en relación al peso aproximadamente 75% de 1,4-cis-combinaciones dobles, 24% de 1,4-trans-combinaciones dobles y 1% de grupos de vinilo.

10.- Como pequeñas cantidades de hidrocarburos aromáticos o alifáticos, que se pueden añadir para dispersar mejor en la fase acuosa los componentes de resina no solubles en agua, resultan por ejemplo convenientes las de hasta un 2 por ciento en volumen con respecto al baño. Hidrocarburos aromáticos son por ejemplo toluol, benzol o hidrocarburos alifáticos por ejemplo tales con 6 a 10 átomos de carbono.

15.- La presente solicitud, que corresponde a la depositada en Alemania, con fecha 28 de noviembre de 1.975, bajo el número P 25 53 593.7, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

NOTA

20.- Se declara como de propiedad y novedad para todo el territorio español, el contenido de las siguientes

REIVINDICACIONES

- 1^a.- "Procedimiento para la fabricación de imidas de aceite polímero modificadas que contienen grupos carboxilos, solubles en agua después de la neutralización con bases,
- 5.- cuyas imidas de aceite polímero modificadas, diluibles con agua que portan grupos carboxilos, fabricados por transformación de ácidos dicarbónicos no saturados de α, β o sus anhídridos, especialmente anhídrido maleico, en su caso en una mezcla de ácidos monocarbónicos no saturados de α, β y/o
- 10.- (semi-)ésteres y/o (semi-)amidas de estos ácidos con aceites polímeros de olefina principalmente exentos de grupos carboxilos, caracterizadas porque se fabrican empleando como producto de partida imidas de ácido dicarbónico no saturados de α, β y/o por introducción de grupos de imidas en el producto de transformación en tal cantidad, que las imidas de
- 15.- aceite polímero contengan por gramo de resina 2.0 a 3.5 miliequivalentes, especialmente de 2.4 a 3.0 miliequivalentes de grupos carboxilos y 0.3 a 2.0 miliequivalentes, especialmente 0.6 a 1.4 miliequivalentes de grupos de imidas, siendo de 100 miliequivalentes de la suma de miliequivalentes de
- 20.- grupos carboxilos y de miliequivalentes de los grupos de imidas de 10 a 40 miliequivalentes, preferentemente de 20 a 30 miliequivalentes grupos de imidas.
- 25.- 2^a.- Procedimiento para la fabricación de imidas de aceite polímero modificadas que contienen grupos carboxilos, solubles en agua después de la neutralización con bases, según la reivindicación 1^a, caracterizada porque se fabrican empleando aceites polímeros de olefina con un peso molecular de entre 500 y 2500, especialmente entre 1000 y 2000.
- 30.- 3^a.- Procedimiento para la fabricación de imidas

de aceite polímero modificadas que contienen grupos carboxi los, solubles en agua después de la neutralización con bases, según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizadas porque se fabrican empleando aceites polímeros de olefina - que constan por lo menos al 50 por ciento en peso de aceite de 1.4-cis-polibutadieno.

5.-

4^a.- Procedimiento para la fabricación de imidas de aceite polímero modificadas que contienen grupos carboxi los, solubles en agua después de la neutralización con bases, según de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque la introducción de los grupos de imidas se realiza por reacción de amoniaco o urea con el producto de transformación - de ácidos dicarbónicos no saturados de α, β o de sus anhídri dos, en su caso en una mezcla con ácidos mono-carbónicos no saturados de β y/o (semi-) ésteres y/o (semi-)amidas de - estos ácidos y aceites polímeros de olefina principalmente exentos de grupos carboxilos.

10.-

15.-

5^a.- Procedimiento para la fabricación de imidas de aceite polímero modificadas que contienen grupos carboxi los, solubles en agua después de la neutralización con bases, caracterizadas porque poseen una viscosidad de 300 a 1500 - mPas, preferentemente de 500 a 1200 mPas medida al 50% (pe so/peso) en butilglicol a 25°C.

20.-

6^a.- Procedimiento para la fabricación de imidas de aceite polímero modificadas que contienen grupos carboxi los, solubles en agua después de la neutralización con bases, por transformación de ácidos dicarbónicos no saturados de α, β o de sus anhídridos, especialmente anhídrido maleico, en su caso en una mezcla con ácidos monocarbónicos no saturados de β y/o (semi-)ésteres y/o (semi-)amidas de estos ácidos con aceites polímeros de olefina principalmente exentos de

25.-

30.-

grupos carboxilos, caracterizado porque

a) como productos de partida se emplean por lo menos parcialmente imidas de ácidos dicarbónicos no saturados de $\alpha, \beta/\gamma$

5.-

b) porque los productos de transformación, que portan grupos carboxilos, se transforman de ácidos y aceites polímeros de olefina con sustancias que forman imidas, seleccionándose las cantidades de las sustancias de partida de forma que las imidas de aceite polímero contengan por gramo

10.-

de resina 2.0 a 3.5 miliequivalentes, especialmente de 2.4 a 3.0 miliequivalentes de grupos carboxilos y 0.3 a 2.0 miliequivalentes, especialmente de 0.6 a 1.4 miliequivalentes de grupos de imidas, siendo de 100 miliequivalentes de la

15.-

suma de miliequivalentes de grupos carboxilos y de miliequivalentes de grupos de imidas de 10 a 40 miliequivalentes, preferentemente de 20 a 30 miliequivalentes grupos de imidas.

20.-

7.- Procedimiento para la fabricación de imidas de aceite polímero modificadas que contienen grupos carboxilos, solubles en agua después de la neutralización con bases, constituyendo un recubrimiento acuoso, especialmente para el electro-barnizado por inmersión, que contiene un aglutinante diluible con agua por neutralización con una base y en su caso disolventes orgánicos, caracterizado porque como aglutinante contiene imidas de aceite polímero modificadas, diluibles con agua que portan grupos carboxilos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 y en su caso además otras resinas sintéticas compatibles.

25.-

30.-

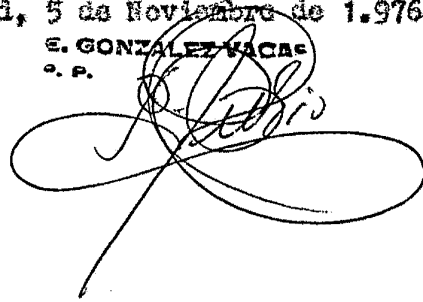
8.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE IMIDAS DE ACEITE POLIMERO MODIFICADAS QUE CONTIENEN GRUPOS CARBOXILOS, SOLUBLES EN AGUA DESPUES DE LA NEUTRALIZACION CON BASES"

Todo ello conforme se describe y reinvia en la -
presente memoria que consta de ~~VEINTI~~⁴ hojas, escritas a má-
quina por una sola de sus caras.

Madrid, 5 de Noviembre de 1.976

E. GONZALEZ VACAS

P. P.

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to read 'E. Gonzalez Vacas', is written over the typed name and extends downwards and to the left.