



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	461.677	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	17.8.77	

19 ABR 1978
CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
715.266	18.8.76	EE.UU.
715.267	18.8.76	EE.UU.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO8L	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION RESINOSA"

71 SOLICITANTE (S)

CELANESE POLYMER SPECIALTIES COMPANY (Docket No. D-5647/5648)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Louisville Trust Bldg., One Riverfront Plaza, Louisville, Kentucky, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

William J. Belanger y Terry L. Anderson

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 66-767)

IFG

POOR QUALITY

Se adicionan las resinas poliepóxido a poliaminas que se hacen reaccionar de manera ulterior con un monoepóxido o ácido monocarboxílico. Cuando se salan con un ácido los productos de adición resinosos son solubles en agua o dispersible en agua. Las soluciones o dispersiones de resina son particularmente útiles en los procesos catódicos de electrodeposición como capa primaria en el revestimiento con metales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

El campo de la técnica al cual pertenece esta invención es el de las resinas sintéticas que contienen un grupo hidrofílico, siendo dispersibles o solubles dichas resinas en agua cuando se salan y pudiéndose electrodepositar catódicamente.

El revestimiento de substratos conductores eléctricamente mediante el electrodeposición es un proceso industrial importante. En este proceso, se sumerge un artículo conductor como un electrodo en una composición de revestimiento hecha a partir de una dispersión acuosa de polímero formador de película. Se pasa una corriente eléctrica entre el artículo y un contra-electrodo en contacto eléctrico con la dispersión acuosa hasta que se produce el revestimiento deseado en el artículo. Actualmente, el artículo que se vaya a revestir por lo general forma el ánodo en el circuito eléctrico siendo el cátodo el contra-electrodo.

Para algunos objetos, hay desventajas en el uso de método de depósito anódico. Por ejemplo, el depósito anódico en metales ferrosos tiende a decolorar la peli-

cula electrodepositada y los revestimientos de conversión de fosfato, que se aplican comúnmente a una superficie metálica antes de depositarse una composición de revestimiento orgánica en la misma tiende a separarse del metal bajo condiciones de depósito anódico. Además es una peculiaridad de los métodos de revestimiento electroforéticos que se produzca oxígeno naciente en el ánodo, que puede reaccionar con los polímeros resinosos para producir burbujas o vanos en los revestimientos depositados. Tales revestimientos a menudo les faltan propiedades resistivas.

Recientemente se han hecho esfuerzos prolongados para desarrollar composiciones electrodepositables catódicas para aliviar los problemas de decoloración y para mejorar las propiedades de resistencia. Aún cuando se desarrolla hidrógeno naciente en el cátodo durante el proceso catódico de revestimiento electroforético no pasan los iones metálicos a la solución de revestimiento ni están presentes en la película depositada. Por lo general, la cantidad de hidrógeno naciente producido en el cátodo no tiene el mismo efecto de letreo en las propiedades de la película depositada que el oxígeno naciente producido durante el depósito anódico.

Las composiciones de revestimiento catódico generalmente se derivan de composiciones resinosas que contienen un átomo de nitrógeno básico que puede salarse con un ácido y entonces disolverse o dispersarse en agua. Se describe unas composiciones catódicas de revestimiento en la patente estadounidense 3.729.435 en que el producto de reacción de una resina epoxi y una amina secundaria se reaccionan ulteriormente con un ácido graso monocarboxílico y

un polímero que contiene cuando menos dos grupos de ácido carboxílico. El producto resultante en seguida se hace reaccionar calentándolo con una resina amino o una resina fenólica. El producto de reacción resinoso se sala con un ácido y se disuelve o se dispersa en agua para formar un baño catódico de electrodepósito.

La patente estadounidense 3.719.626 describe unas composiciones de revestimiento electrodepositables catódicamente hechas a partir de soluciones acuosas de una sal de ácido carboxílico de un producto de adición de una resina poliepóxido y alil o dialil amina.

En la patente estadounidense 3.804.786 las resinas catiónicas dispersibles se hacen haciendo reaccionar una resina poliepóxido con un poliisocianato en una cantidad suficiente para eslabonar transversalmente y relajar la resina. Se hacen reaccionar una porción de los grupos epóxidos con un ácido graso insaturado y los grupos epóxido restantes se hacen reaccionar con una amina monosecundaria. El producto resultante en seguida se sala con un ácido carboxílico y se dispersa en agua para formar un baño de electrodepósito catódico.

La solicitud de patente de los Países Bajos, 7.407.366 describe unos baños de depósito catódico hechos a partir de una dispersión acuosa de una sal de ácido carboxílico del producto de reacción de una resina diepóxida con aminas polifuncionales y aminas monofuncionales, actuando como agentes terminadores.

En la patente estadounidense 3.947.399 las resinas electrodepositables catiónicas con una energía lanzadora y dispersibilidad mejoradas se hacen a partir de resi

nas derivadas de resina epoxi solubilizadas del grupo amina que contienen grupos de amina primaria. Estos grupos de amina primaria se incorporan en la resina electrodepositable haciendo reaccionar la resina que contiene al grupo epoxi con poliaminas en que los grupos de amina primaria se bloquean con grupo cetimina.

Las resinas de electrodepósito catódico adicionales se describen en las patentes estadounidenses 3.617.458, 3.619.398; 3.682.814; 3.891.527 y 3.947.338.

Las patentes estadounidenses 2.772.248 y 3.336.253 describen composiciones resinosas solubles en agua hechas de sales de ácido de los productos de adición de polepóxidos y poliaminas. La patente estadounidense 2.909.448 se refiere a unos agentes de curación de resina epoxi hechos de sales ácidas de los productos de adición de poliamina poliepóxida.

SUMARIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a composiciones de revestimiento resinosas y acuosa y a un proceso para preparar tales composiciones de revestimiento resinosas. En particular esta invención se refiere a composiciones de revestimiento resinosas, acuosas y a procesos de electrodepósito catódico.

Mediante esta invención una composición de revestimiento acuosa y resinosa hecha a partir de una sal ionizable de un ácido y el producto de reacción de una resina poliepóxido, una poliamina y monoepóxido ó ácido monocarboxílico. Se deriva de resina poliepóxida de un fenil dihidrico y una epihalohidrina y tiene un peso equivalente

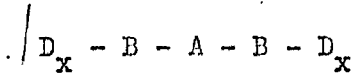
1,2-epóxido de alrededor de 400 hasta alrededor de 4000. La poliamina contiene cuando menos 2 átomos de amina nitrógeno por molécula, cuando menos 3 átomos amina hidrógeno por molécula y cuando menos 2 átomos de carbono por molécula. El monoepóxido contiene un grupo 1,2-epóxido por molécula, ningún otro grupo reactivo con los grupos amina, y tiene desde alrededor de 8 hasta alrededor de 24 átomos de carbono por molécula. El ácido monocarboxílico contiene un grupo de ácido carboxílico y ningún otro grupo reactivo con los grupos amina y contiene alrededor de 8 hasta alrededor de 24 átomos de carbono. En la composición resinosa, se hace reaccionar alrededor de 1 mol de poliamina con cada grupo epóxido de la resina poliepóxida y alrededor de 2 hasta alrededor de 6 moles de monoepóxido ó ácido monocarboxílico se hacen reaccionar con cada mol de la resina poliepóxido originalmente presente. El peso por nitrógeno activo del producto de reacción es de alrededor de 200 hasta alrededor de 600.

En un aspecto de la invención se forma la composición resinosa agregando la resina poliepóxida a la poliamina empleando un exceso de poliamina, separando la poliamina sin reaccionar y en seguida haciendo reaccionar el producto de la adición con monoepóxido ó ácido monocarboxílico.

Las composiciones de revestimiento de la presente invención pueden emplearse en los procesos catódicos de electrodeposición para revestir artículos metálicos con revestimientos primarios que tienen una excelente resistencia a la corrosión.

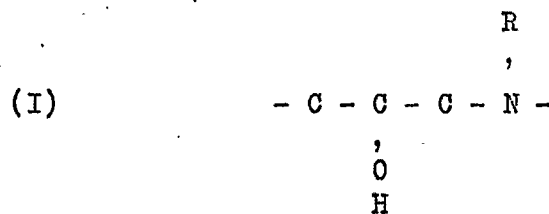
DESCRIPCION DE LA INVENCIÓN

Las composiciones de la presente invención son los productos de reacción de las resinas poliepóxidas agregadas a una poliamina y hechas reaccionar de manera
 5 ulterior con monoepóxido o un ácido monocarboxílico. Estas composiciones pueden describirse con la fórmula:



10 en que A representa una resina poliepóxida hecha reaccionar, B representa una poliamina hecha reaccionar, D representa un monoepóxido ó ácido monocarboxílico hecho reaccionar y x representa un número entero de 1 a 3.

15 En la fórmula anterior, la ligadura A -B, que se forma por la reacción del grupo epóxido con un grupo amina, puede representarse con la siguiente fórmula:

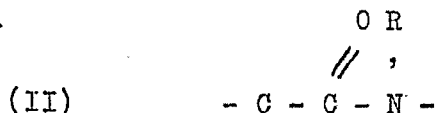


20 en que R es un grupo de hidrocarburo ó hidrógeno.

25 La ligadura B-D cuando se forma por la reacción de la amina adicionada y un monoepóxido también puede describirse con la siguiente fórmula (I). Sin embargo, cuando se hace reaccionar la amina adicionada con un ácido monocarboxílico se forma una amida.

30

30087



en que R es hidrógeno o un grupo de hidrocarburo.

5 El átomo de nitrógeno como se ilustra en (I) es una amina nitrógeno secundario o terciario y para el objeto de la presente invención se define como un nitrógeno activo. El átomo de nitrógeno como se ilustra en (II) es una amida nitrógeno y para los objetos de la presente invención es un nitrógeno inactivo. Las composiciones de la
10 presente invención tienen un peso por nitrógeno activo dentro de la escala de desde 200 hasta 600 y preferentemente de 300 a 400.

15 Las resinas poliepóxidas útiles en esta invención son los glicidilpoliéteres de los fenoles polihídricos y contiene más de uno hasta dos grupos 1,2-epóxido por molécula. Tales resinas poliepóxidas se derivan de una epihalohidrina y un fenol dihidrico y tienen un peso equivalente epóxido de desde alrededor de 400 hasta alrededor
20 de 4000. Ejemplos de las epihalohidrinas son epiclorohidrina, los fenoles dihidricos se tipifican por el resorcinol, la hidroquinona, p-p'-dihidroxidifenilpropeno (o Bisfenol A como se llama comúnmente), p.p'-dihidroxibenxofenona, p.p'-dihidroxidifenil; p.p' - dihidroxidifenil; p,p'-
25 -dihidroxidifenil etano; bis (2-hidroxinaftil) metano; 1,5-dihidroxinaftaleno y lo similar siendo preferente el Bisfenol A. Estas resinas poliepóxido son bien conocidas en la técnica y se forma en sus pesos moleculares deseadas haciendo reaccionar la epihalohidrina y el fenol dihidrico
30 en varias relaciones o haciendo reaccionar un fenol dihi-

drico con una resina poliepóxido de menor peso molecular. Las resinas poliepóxidos particularmente preferentes son los glicidil poliéteres de BISfenol A que tienen peso equi
 5 valentes epóxido de alrededor de 450 hasta alrededor de 2.000. Las poliaminas que se hacen reaccionar con las resinas poliepóxidas en esta invención contiene cuando menos dos amina nitrógeno por molécula, cuando menos 3 átomos amina hidrógeno por molécula y ningún otro grupo que sea
 10 reactivo con los grupos epóxidos. Estas poliaminas pueden ser alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas y contienen cuando menos 2 átomos de carbono por molécula. Las poliaminas útiles contienen alrededor de 2 hasta alrededor de 6 átomos amina nitrógeno por molécula, 3 hasta 8 átomos de amina hidrógeno y 2 hasta alrededor de 20 átomos de carbono. Los ejemplos de tales aminas son las alquilenos polia-
 15 minas, etileno diamina, 1,2-propileno diamina, 1,3-propileno diamina, 1,2-butileno diamina, 1,3-butileno diamina, 1,4-butileno diamina, 1,5-pentaleno diamina, 1,6-hexileno diamina, o, m y p-fenileno diamina, 4,4'-metileno dianilina, metano diamina; 1,4-diaminociclohexano, metil-amino-
 20 propilamina y lo similar. Las aminas preferidas para usarse en esta invención con las alquilenos poliaminas de la fórmula:



en que n es un número entero de 0 a 4, y R es un grupo alquilenos que contiene de 2 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de tales alquilenos poliaminas son etileno diamina; dietileno
 30 tiramina; trietileno tetramina; tetraetileno pentaminas;

5 pentaetileno hexamina; dipropileno triamina; tributileno tetramina y lo similar. También pueden emplearse mezclas de las aminas. Las aminas de mayor preferencia son las etileno poliaminas siendo la de mayor preferencia trietile

no tetramina y tetraetileno pentamina.

10 Los ácidos monocarboxílicos y monoepóxidos que se emplean en esta invención para modificar los productos de la adición de poliepóxidos-poliamina son aquellos compuestos que contienen un grupo 1,2 -epóxido por molécula o un grupo del ácido carboxílico y ningún otro grupo que sea reactivo con los grupos amina y que contienen desde

15 alrededor de 8 hasta alrededor de 24 átomos de carbono por molécula. Ejemplos de los monoepóxidos son los hidrocarburos epoxidados, los ésteres grasos insaturados epoxidados, los éteres monoglicídílicos de alcoholes alifáticos los ésteres monoglicídílicos de los ácidos monocarboxílicos. Ejemplos de tales monoepóxidos son los hidrocarburos

20 insaturados epoxidados que contienen de 8 a 24 átomos de carbono, es decir, óxido de octileno, óxido de decileno, óxido de dodecileno y óxido de nonodecileno; los ésteres monoalcoholes epoxidados de los ácidos grasos insaturados en que los ácidos grasos contienen desde alrededor de 9 hasta

25 alrededor de 18 átomos de carbono y el alcohol contiene desde alrededor de 1 hasta 6 átomos de carbono, por ejemplo, el metil oleato epoxidado, n-butil oleato epoxidado, metil pamitoleato epoxidado, etil linoleato epoxidado y lo similar; los éteres monoglicídílicos de los alcoholes mono

30 hídricos que contienen de 8 a 20 átomos de carbono, por ejemplo, el octil glicidil éter, decil glicidil éter, dodecil glicidil éter, tetradecil glicidil éter; los ésteres

monoglicídílicos de ácidos monocarboxílicos que contienen de 8 a 20 átomos de carbono, por ejemplo el éster glicídílico del ácido esteárico, el éster glicídílico del ácido araquídico y los ésteres glicídílicos de los ácidos alfa, alfa-dialquil monocarboxílicos descritos en la patente estadounidense 3.178.454 que se incorpora a ésta por referencia. Ejemplos de tales ésteres glicídílicos son aquellos derivados de desde alrededor de 9 hasta alrededor de 19 átomos de carbono, particularmente ácido Versatic 911, un producto de la Shell Oil Company, ácido que contiene de 9 a 11 átomos de carbono.

Los ácidos monocarboxílicos que pueden emplearse en esta invención contienen desde alrededor de 8 hasta alrededor de 24 átomos de carbono y pueden ser saturados o insaturados. Ejemplos de tales ácidos son el ácido cáprico, el ácido esteárico, ácido behénico, ácido oléico, ácido linolénico, y ácido lícnico. Tales ácidos pueden ser aquellos derivados de aceites que ocurre en la naturaleza y que toman el nombre del aceite del cual se derivan, por ejemplo, los ácidos grasos de linaza, ácidos grasos de la soya, ácidos grasos de la pepita de algodón, ácidos grasos de coco y lo similar.

Los compuestos monofuncionales preferidos empleados en esta invención son los ésteres monoglicídílicos de los alcoholes monohídricos y los ésteres monoglicídílicos de los ácidos monocarboxílicos, siendo de mayor preferencia los ésteres monoglicídílicos de los alcoholes monohídricos con 8 a 20 átomos de carbono.

Al preparar las composiciones de esta invención, se hacen reaccionar la resina poliepóxida y la poli-

amina bajo tales condiciones en que el producto de la adición así formado contenga alrededor de un mol de la molécula de poliamina del producto de adición por cada equivalente epóxido originalmente presente en la resina poliepóxida. Esta reacción de aducción de la resina poliepóxida y preferentemente alrededor de 3 hasta alrededor de 10 moles de poliamina por cada equivalente epóxido. Cuando se agota la reacción, es decir, cuando todos los grupos epóxido han reaccionado, se separa cualquier exceso de poliamina sin reaccionar.

Pueden formarse soluciones acuosas y dispersiones del producto de adición de la resina poliepóxido y poliamina a partir de las sales ácidas del producto de adición. Estas soluciones o dispersiones pueden emplearse en procesos de revestimiento, es decir, en procesos de electrodeposición. Sin embargo, los revestimientos así formados son extremadamente duros y no muestran buenas propiedades de capa primaria. Cuando se electrodepositan, los revestimientos no desarrollan buenas propiedades de aislamiento. Mediante esta invención se modifican los productos de adición de resina poliepóxido y poliamina con un monoepóxido ó ácido monocarboxílico de cadena larga. Se hace reaccionar el monoepóxido con grupos de amina primaria y secundaria de las aminas secundarias o terciarias formadoras del producto de adición. El ácido monocarboxílico también reacciona con los grupos amina primaria o secundaria pero los grupos amida se forman y se separa el agua por división. Al modificar los productos de adición, se hacen reaccionar alrededor de 2 hasta alrededor de 6 moles de monoepóxido ó ácido monocarboxílico en el producto de la adición. Prefe

5
10
15
20
25
30

rentemente alrededor de 2 hasta alrededor de 4 moles de resina monoepóxido se hacen reaccionar con un mol de producto de adición. Cuando se emplea el ácido monocarboxílico se hacen reaccionar alrededor de 2 moles por mol del producto de adición preferentemente. La cantidad del monoepóxido o del ácido monocarboxílico empleada será aquella cantidad que produzca un producto de adición modificado con un peso por contenido de nitrógeno activo de alrededor de 200 hasta alrededor de 600 y preferentemente alrededor de 300 hasta alrededor de 400.

Para preparar las composiciones de la presente invención, se hacen reaccionar la poliamina y la resina poliepóxida a una temperatura de desde alrededor de 24°C hasta alrededor de 260°C. durante un tiempo suficiente para hacer reaccionar todos los grupos epóxido, generalmente alrededor de 5 minutos hasta alrededor de 3 horas. Con el fin de evitar la gelación durante la reacción, puede agregarse la resina poliepóxida a la poliamina a la temperatura de reacción. Cuando se agota la reacción de adición, la amina sin reaccionar en su caso se separa por destilación, preferentemente al vacío desde la presión atmosférica hacia abajo hasta 2 mm de Hg y preferentemente al vacío desde la presión atmosférica hacia abajo hasta 2 mm. de Hg y preferentemente al vacío desde la (presión atmosférica hacia abajo hasta 2 mm de Hg y preferentemente de una presión de 60 mm Hg hasta 5 mm de Hg) desde alrededor de 38°C hasta la temperatura de ella de alrededor de 316°C.

Se hace reaccionar el monoepóxido con el producto de la adición a una temperatura de desde alrededor de 66°C. hasta alrededor de 260°C. durante un tiempo su-

ficiente para agotar la reacción del epóxido y la amina, alrededor de 5 minutos hasta 3 horas. Cuando se emplea un ácido monocarboxílico para modificar el producto de adición, el ácido monocarboxílico y el producto de adición se hacen reaccionar a una temperatura de desde alrededor de 149°C. hasta alrededor de 260°C. con la separación del agua hasta que se reduce el valor ácido a menos de 5-10.

Las composiciones acuosas hechas a partir de los productos de adición modificados son elevadamente útiles como composiciones de revestimiento, particularmente adecuadas a su aplicación por electrodeposición, aún cuando puede aplicarse por técnicas de revestimiento convencionales. Es necesario agregar un agente neutralizador para obtener una composición acuosa adecuada. Se logra la neutralización salando toda o parte de los grupos amina con un ácido orgánico o inorgánico soluble en agua, es decir, ácido fórmico, ácido acético, ácidos fosfórico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y lo similar. Un ácido preferido es el ácido fórmico. El grado de neutralización depende de la resina particular y solamente es necesario agregar el ácido suficiente para solubilizar o dispersar la resina.

Los baños electro-revestimiento hechos de productos de la adición modificados y ácido pueden tener un pH de alrededor de 3 hasta alrededor de 10, pero preferentemente será de alrededor de 5,5 hasta 7,5 y de mayor preferencia de desde alrededor de 6 hasta alrededor de 7. La cantidad de ácido variará desde alrededor de 0,2 hasta alrededor de 1 equivalente para cada nitrógeno activo equivalente del producto de adición modificado, pero preferen

temente alrededor de 0,25 hasta alrededor de 0,7 equivalentes y de mayor preferencia desde alrededor de 0,3 hasta 0,4 equivalentes de ácido fórmico. Si el pH es demasiado bajo, la corrosión del equipo resulta un problema. El baño de electrorrevestimiento tiene una elevada conductividad que causa la utilización de más corriente. Ocurre un desarrollo mayor de gas en el cátodo causando revestimientos ásperos. Los revestimientos tienen un voltaje menor de ruptura y se disminuye la energía lanzadora (la capacidad de revestir áreas protegidas). Si el pH es elevado, es difícil disolver o dispersar la resina y no establece la solución o dispersión resultante. Un pH cerca del neutro se prefiere con el fin de obtener el mejor equilibrio de las propiedades de revestimiento y estabilidad del baño.

El baño de electrorrevestimiento generalmente contendrá además de la dispersión o solución acuosa de la resina salada, una resina fenolplasta o aminoplasta. Las resinas adecuadas aminoplastas son productos de reacción de ureas y melaminas con aldehidos eterificados ulteriormente en algunos casos con un alcohol. Ejemplos de componentes de resina aminoplasta son la urea, la etileno urea, tiourea, melamina, benzoguanamina y acetoguanamina. Los aldehidos útiles en esta invención son formaldehido, acetaldehido y propionaldehido. Las resinas aminoplasta que pueden emplearse en la forma alquilol pero preferentemente se emplea en la forma de éter en que el agente de eterificación es un alcohol monohídrico con desde 1 hasta alrededor de 8 átomos de carbono. Ejemplos de las resinas aminoplasta adecuadas son metilol urea, dimetoximetilo urea, resinas de formaldehido y urea polimérico metilada y las re-

5 resinas de formaldehído-melamina poliméricas butiladas. Las resinas aminoplastas y sus métodos de preparación se describen con detalle en la Enciclopedia de Ciencia y Tecnología Polimérica, volumen 2, páginas 1-91, Interscience Publishers (1965) que se incorpora en ésta por referencia.

10 Las resinas fenolplastas son productos de reacción de fenoles y aldehídos que contienen grupos metilol reactivos. Estas composiciones pueden de naturaleza monomérica o polimérica dependiendo de la relación molar del fenol respecto al aldehído empleada en la reacción de condensación inicial. Los ejemplos de los fenoles que pueden emplearse para formar las resinas fenolplasta son fenol, o, m, ó, p- cresol, 2,4-xilenol; 3,4-xilenol; 2,5 -xilenol; cadanol; 2-butilo terciario-fenol y lo similar. Los aldehídos útiles en esta reacción son formaldehído, acetaldehído y propionaldehído. Resinas fenolplasta particularmente útiles son los fenoles, polimetilol en que se eterifica el grupo fenólico con un alquilo, es decir, un grupo metilo o etilo. Las resinas fenolplasta y sus métodos de preparación se describen en detalle en la Enciclopedia de Ciencia y Tecnología Polimérica, Volumen 10, páginas 1-68, Interscience Publishers (1969), que se incorpora mediante la presente por referencia.

25 La cantidad de resina aminoplasta o fenolplasta empleada en ésta invención es de alrededor de 8 por ciento por peso hasta alrededor de 30 por ciento por peso del peso total de los sólidos y vehículo y preferentemente de desde alrededor de 15 hasta alrededor de 20 por ciento por peso.

30 Las composiciones de revestimiento acuosas

también pueden contener pigmentos, solventes copuladores, anti-oxidantes, agentes tenso activos, y lo similar. Los pigmentos son el tipo convencional son uno o más de los pigmentos tal como los óxidos de fierro, óxidos de plomo, cromato de estroncio, negro de humo, bióxido de titanio, talco, sulfato de bario, amarillo bario, rojo cadmio, verde crómico, silicato de plomo y lo similar. La cantidad de pigmento empleado variará desde nada de pigmento hasta una relación de pigmento respecto al ligador por peso de 1:4 y preferentemente una relación de pigmento respecto al ligador de alrededor de 1:6.

Los solventes copuladores son solubles en agua o solventes orgánicos parcialmente solubles en agua para los vehículos resinosos usados en esta invención. Ejemplos de tales solventes son el etileno glicol monometil éter, etileno glicol monoetil éter, etileno glicol monobutil éter, dietileno glicol monobutil éter, etanol, isopropanol, n-butanol y lo similar. Estos solventes copuladores se emplean en cantidades de desde 0 hasta alrededor de 5% por peso del peso total del baño de revestimiento. Los sólidos totales de baño se conservan dentro de la escala, basada en el peso total del baño, de alrededor de 5 hasta alrededor de 20 por ciento por peso y preferentemente desde alrededor de 12 hasta alrededor de 18 por ciento por peso.

Al utilizar esta invención, el baño de electrorrevestimiento se prepara en un recipiente aislado con un ánodo sumergido en el baño y el objeto que se va ya a revestir como el cátodo. Se aplica una corriente eléctrica directa empleando un voltaje de 200 a 300 voltios duran

5 te un tiempo suficiente para obtener un revestimiento de desde alrededor de 0,5 hasta 1 milésima, es decir, alrededor de 1 hasta 5 minutos. En seguida se saca del baño el objeto revestido se enjuaga y se cuece a 160° hasta 232° durante 10 a 30 minutos para obtener un revestimiento curado.

10 Los siguientes ejemplos describirán la invención con mayor detalle. Las partes y porcentajes cuando se emplea, a menos que se designen de otra manera, son partes y porcentajes por peso.

EJEMPLO 1

15 Se agregan a un reactor adecuado equipado con agitador, termómetro, tubo de entrada y condensador 2131 partes de trietileno tetramina. Se inición la agitación y se aplicó calor elevando la temperatura hasta 71°C. En tanto se controla la temperatura a 71°C, se agregaron 1368 partes de resina epóxido pulverizado (el producto de la reacción de epiclorhidrina y bisfenol A con un equivalente epóxido por peso de 940 y un punto de fusión de 100°C.) durante un período de una hora y 15 minutos. Después de un calentamiento continuado a 71°C durante una hora y 15 minutos, se equipó el matraz con un condensador descendente, y se aplicó vacío para destilar la amina en exceso sin reaccionar. La temperatura se elevó lentamente a 260°C. durante 2 horas y 15 minutos y en seguida se bajó hasta 182°C., punto en que se liberó el vacío. En seguida se agregaron 1400 partes de etileno glicol monobutil éter disminuyendo la temperatura 149°C. Cuando se obtuvo la solución se disminuyó la temperatura hasta 82°C y se agregaron

20

25

30

519 partes de glicidil éter de alcoholes grasos mezclados
conteniendo predominantemente grupos n-octilo y n-decilo,
teniendo dicho glicidil éter un equivalente epóxido por pe
so de 229 y punto de fusión de -22°C durante un período de
una hora y 5 minutos en tanto se mantenía la temperatura a
82 $^{\circ}\text{C}$. Se continuó calentando a 82 $^{\circ}\text{C}$ durante una hora para
agotar la reacción. La solución resultante a 59% de sólidos
tenía una viscosidad Gardner Holdt a 25 $^{\circ}\text{C}$ de Z₄ y un color
Gardner 9-10.

Se agregaron 400 partes a un reactor adecuado
de la solución de resina anterior. Se aplicó vacío y se
calentó el contenido del reactor hasta 204 $^{\circ}\text{C}$. durante un
período de 2 horas y 35 minutos para separar los solventes
por destilación. Después de separar todo el solvente, se
redujo la temperatura de la resina hasta 121 $^{\circ}\text{C}$. Se agregó
ácido fórmico (88% en agua, 6,93 partes, lentamente junto
con 276 partes de agua desionizada.

Mientras se mantenía la temperatura a alrededor
de 93 $^{\circ}\text{C}$., se agregaron 277 partes de agua adicional
hasta que se obtuvo una dispersión opaca homogénea. Esta
dispersión tenía un contenido de sólido de 30,08%, una
viscosidad Gardner-Holdt a 25 $^{\circ}\text{C}$ de A y un pH de 7,7.

EJEMPLO 2

Se agregaron 1881,7 partes de trietileno tetraamina y un reactor adecuado equipado como se describe en el Ejemplo 1. Se aplicó calor y agitación y a 104 $^{\circ}\text{C}$ se agregaron lentamente 1941,8 partes de una solución de resina epóxido con 59,4% de sólidos en etileno glicol mono metil éter (la resina epóxido era un glicidil poliéter de

5 Bisfenol A con un equivalente epóxido por peso de 895). Se completó la adición de la resina epóxido en una hora y 5 minutos disminuyendo la temperatura hasta 98°C. Se elevó la temperatura lentamente hasta 121°C. durante 45 minutos y se mantuvo a 121-127°C durante una hora para agotar la reacción de adición. Se separó el exceso de amina sin reaccionar y el solvente calentando la solución del aducto hasta 232°C al vacío (25 mm Hg. de presión). Cuando se completó la destilación, se liberó el vacío y se redujo la temperatura hasta 182°C. Se agregaron 700 partes de étileno glicol monometil éter disminuyendo la temperatura hasta 119°C. Cuando se obtuvo la solución se agregaron 458,3 partes de glicidil éter de ácidos grasos mezclados descritos en el Ejemplo 1 durante una hora y 30 minutos con una temperatura de 116-124°C. Se detuvo el calentamiento después de una hora adicional a 116°C. El producto resultante tenía un contenido de sólidos de 71,3% y una viscosidad Gardner-Holdt de Z₆ - Z₇.

10

15

20

EJEMPLO 3

Se agregaron 21,62 partes de agua desionizada a un tanque mezclador equipado con agitador. Se agregaron 4,0 partes de pigmentos de negro de humos, 8,0 partes de óxido de fierro negro, 8,0 partes de óxido de fierro rojo y 20,0 partes de silicato de plomo con buena agitación. Se le agregaron 16,67 partes de la solución del aducto del Ejemplo 3 y 0,43 partes de ácido fórmico (88% en agua) con agitación. En seguida se molió la mezcla resultante en un molino de arena para formar una pasta de pigmento uniforme.

25

30

EJEMPLO 4

Empleando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 2, se hicieron reaccionar 3044 partes de trietileno tetramina con 2792 partes de una solución con 70% de sólido en etileno glicol monoetil éter de la resina epóxido descrita en el Ejemplo 1. Cuando se agotó la reacción, se separó el exceso de trietileno de tetramina sin reaccionar por destilación. El producto de la adición después de haberse reducido con 100 partes de etileno glicol monometil éter se hizo reaccionar con 741 partes de glicidil éter de los ácidos grasos mezclados descritos en el Ejemplo 1. El producto resultante tenía un contenido de sólido de 73,4%.

EJEMPLO 5

Se preparó una mezcla previa de resina a partir de 78,69 partes de la solución de resina descrita en el Ejemplo 4 y 21,31 partes de una resina de formaldehído y melamina butilada con 75% de sólidos en n-butanol. Se agregaron 50,5 partes de la mezcla previa de resina a un tanque agitado que contenía 48,35 partes de agua desionizada y 1,15 partes de ácido fórmico con 88% de sólidos en agua. Se continuó la agitación hasta que se obtuvo una dispersión/solución homogénea. Se mezclaron 84,92 partes de esta resina solubilizada con 15,60 partes del pigmento molido descrito en el Ejemplo 3. La composición de revestimiento resultante tenía un contenido de sólidos de 39,8%, un peso por litro de 1,12 kilogramos, contenía 14,3% de pigmentos basados en 100% de sólidos del material de revestimiento y contenía 51,6 miliequivalentes de ácido fórmico

respecto a 100 gramos del material sólido de revestimiento.

Se llenó un tanque de electrodepósito con la composición de revestimiento descrita con antelación diluída hasta 15% de sólidos con agua desionizada. El cátodo fueron los paneles de acero de zinc fosfotado y de acero aceitoso y de acero sin nada en el circuito eléctrico directo y se sumergieron en el baño de electrorrevestimiento. Se revistieron los paneles durante 2 minutos empleando 250 voltios. Se enjuagaron los paneles revestidos con agua para separar el exceso y se cocieron a 191°C. durante 30 minutos. Los revestimientos curados resultantes tenían una excelente resistencia al impacto y resistencia a la corrosión, no mostrando ampollas ni escurrimientos después de 340 horas en un tanque de rocío salado. La energía de lanzamiento era de 27,5 centímetros con una excelente protección a la corrosión sobre todo el panel revestido.

Bajo una operación continua, se conservó la composición de revestimiento en el tanque a una composición substancialmente igual que la carga inicial empleando una alimentación de dos componentes. Una carga era el pigmento molido descrito en el Ejemplo 3, y la otra carga era la mezcla previa de resina descrita en el primer párrafo de este ejemplo.

EJEMPLO 6

Se preparó una mezcla previa de resina a partir de 80 partes de la solución de resina descrita en el Ejemplo 4 y 20 partes de una resina de formaldehído y melamina butilada con un contenido de sólidos de 70% en n-buta

5 nol. Se agregaron 53,19 partes de esta mezcla a un tanque agitado que contenía 45,66 partes de agua desionizada y 1,15 partes de ácido fórmico (88% en agua). Se mezcló esta resina solubilizada, 85,9 partes con 13,85 partes de la pasta de pigmento descrita en el Ejemplo 3 para formar una composición de revestimiento con un contenido de sólidos de 41,2%, un contenido de pigmento de 14,26%, basado en el 100% de sólidos del material de revestimiento y los mili-equivalentes del ácido fórmico por 100 gramos de sólidos del material de revestimiento fueron 53,3. Cuando esta composición de revestimiento se empleó en un baño de electrorrevestimiento siguiendo el procedimiento del Ejemplo 5, se obtuvieron resultados comparables.

15

EJEMPLO 7

Se agregaron 1180 partes de trietileno tetra-
mina y 892 partes de etileno glicol monobutil éter a un reactor adecuado equipado como se describe en el Ejemplo 1. Se elevó la temperatura hasta 77°C, y se agregaron 758 partes de la resina epóxido pulverizada descrita en el Ejemplo 1 durante 50 minutos en tanto se mantenía la temperatura a 77°C. Después de completarse la adición de la resina epóxido se mantuvo la temperatura a 77°C durante una hora y 45 minutos. En seguida se disminuyó la temperatura hasta 66°C y se equipó el reactor con un condensador de destilación. Se elevó la temperatura hasta 82°C. y se aplicó un vacío aspirador de agua. Se continuó el calentamiento durante una hora y 15 minutos para destilar el solvente y el exceso de trietileno tetramina en tanto se elevó la temperatura a 149°C. Se mantuvo la temperatura

20

25

30

a 204°C sin que el destilado se pasara. Se bajó la temperatura a 121°C. liberándose el vacío y se agregaron 892 partes de etileno glicol monobutil éter. Se elevó la temperatura hasta 166°C. y se mantuvo a esta temperatura hasta
5 obtenerse la solución. Se redujo la temperatura hasta 74°C. y se agregaron 462 partes de glicidil éter de alcohol
grasos mezclados conteniendo predominantemente grupos n-dodecilo y n-tetradecilo, teniendo el glicidil éter un
equivalente epóxido por peso de 286 y un punto de fusión
10 de 2°C durante un período de 50 minutos. Se continuó el calentamiento durante 40 minutos a 77°C. para agotar la
reacción. La solución resultante a 59,5% de sólidos tenía una viscosidad Gardner-Holdt a 25°C. de Z₁ - Z₅ y un color
Gardner de 10.

15 Se pigmentó y solubilizó esta solución de resina empleando el procedimiento descrito en los Ejemplos
5 y 6. Cuando se emplea en un baño de electrorrevestimiento siguiendo el método del Ejemplo 5, se obtuvieron resultados
comparables.

EJEMPLO 8

20 Se agregaron 292 partes de trietilenotetramina y 751 partes de etileno glicol monobutil éter a un
reactor adecuado equipado como se describe en el Ejemplo 1.
25 Se elevó la temperatura hasta 82°C. y se agregaron 1393 partes de una solución (70% de sólidos en etileno glicol
monobutil éter) de un glicidil poliéter de Bisfenol A con un equivalente epóxido por peso de 490 durante un período
de 1 hora y 15 minutos en tanto se mantenía la temperatura
30 a 80°C. Se continuó el calentamiento a 80°C. durante una

hora y 5 minutos. Se agregaron 1460 partes de glicidil éter de alcoholes grasos mezclados conteniendo predominantemente grupos hexadecilo y n-octadecilo, teniendo dicho glicidil éter un equivalente epóxido por peso de 348 y un punto de fusión de 35,7°C durante 35 minutos en tanto se mantenía la temperatura a 77°C. Se continuó el calentamiento a 74° hasta 77°C. durante alrededor de 3 horas para completar la reacción después de la adición de 425 partes de etileno glicol monobutil éter, el producto de adición resinoso tenía un contenido de sólidos de 59,45%.

Se formuló la solución del producto de adición resinoso en una composición de electrorrevestimiento empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. Se revistieron paneles de acero y se curaron empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. Se obtuvieron revestimientos continuos bien curados. Sin embargo, estos revestimientos eran algo inferiores a aquellos descritos en el Ejemplo 5 en cuanto a uniformidad de la película, de dureza y de resistencia a la corrosión.

20

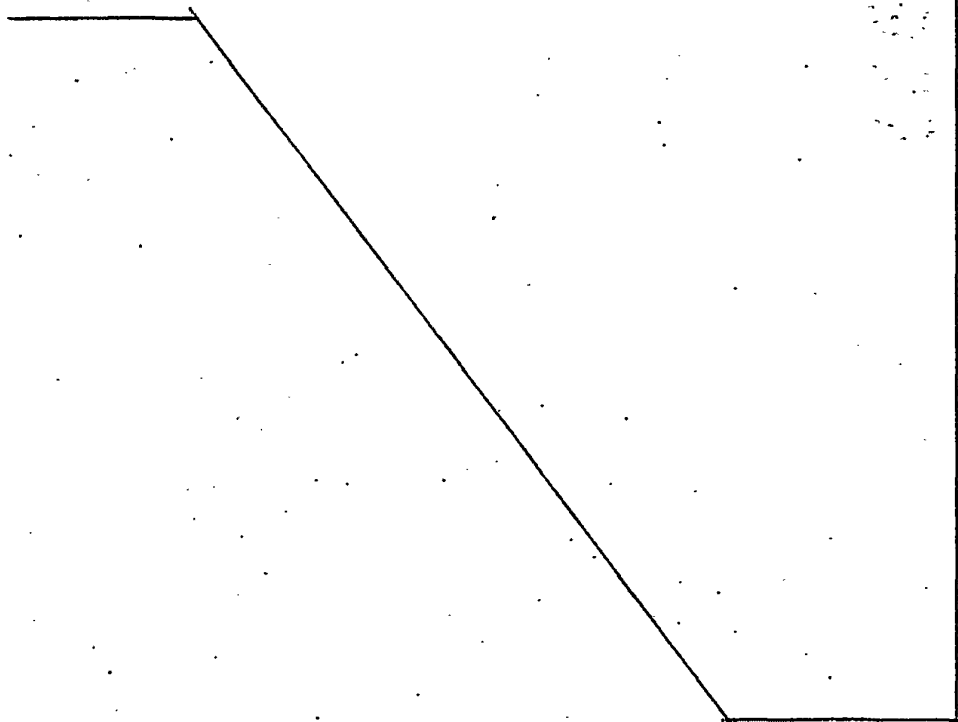
EJEMPLO 9

Empleando el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 8, se hicieron reaccionar 1699 partes de glicidil poliéter de Bisfenol A con un equivalente epóxido por peso de 945 con 265 partes de trietileno tetramina en 1286 partes de etileno glicol monobutil éter, seguida por la reacción con 1036 partes de un glicidil éter de alcoholes grasos mezclados conteniendo predominantemente grupos n-dodecilo y n-tetradecilo, teniendo dicho glicidil éter un equivalente epóxido por peso de 286 y un punto de fusión

30

de 20°C. El producto de adición resinoso resultante cuando se redujo a un contenido de sólidos de 57,6% con etileno glicol monobutil éter tenía una viscosidad Gardner-Holdt de Z₆ - Z₇. Se formuló la solución resinosa en una composición de electrorrevestimiento empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. Se revistieron unos paneles de acero y se curaron empleando el procedimiento descrito en el Ejemplo 5. Se obtuvieron unos revestimientos curados bien y continuos que eran algo inferiores a aquellos descritos en el Ejemplo 5, particularmente respecto a la uniformidad de la película y su resistencia a la corrosión.

Se deberá comprender que la descripción detallada anterior se da meramente en vía de ilustración y que pueden hacerse muchas variaciones sin salirse del espíritu de la invención.



REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento para preparar una composición resinosa que comprende: (A) adicionar (a) una resina poliepoxiado derivada de un fenol dihidrico y una epiclo^rhidriⁿa, teniendo dicha resina poliepoxiado un equivalente 1,2 -epoxi^do por peso de desde alrededor de 400 hasta alrededor de 4000 con (b) una poliamina con cuando menos 2 átomos amina nitrógeno por molécula, cuando menos tres átomos amina hidrógeno por molécula y ningún otro grupo reactivo con los grupos epóxi^dos; y en que cuando menos 1.5 moles de (B) están presentes por cada equivalente epóxi^do de (a) y en que se continúa la reacción hasta que todos los grupos epóxi^do hayan reaccionado con grupos amina; (B) separar por destilación polialquileno poliamina sin reaccionar; y (C) hacer reaccionar el aducto así formado con un monoepóxi^do que contiene un grupo 1,2 epóxi^do y ningún otro grupo reactivo con los grupos amina, o un ácido monocarboxílico que contiene un grupo carboxílico y ningún otro gru-

15

20

25

07097

po reactivo con los grupos amina, teniendo dicho monoepóxido y ácido monocarboxílico alrededor de 8 hasta 24 átomos de carbono por molécula en que se hacen reaccionar alrededor de 2 hasta alrededor de 6 moles de (C) por cada mol de (A) y en que dicha composición resinosa tiene un peso por nitrógeno activo de alrededor de 200 hasta alrededor de 600.

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que están presentes 1,5 a 15 moles de poliamina por cada equivalente epóxido de la resina poliepóxido.

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en que están presentes 3 hasta 10 moles de poliamina por cada equivalente epóxido de la resina poliepóxido.

4ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UNA COMPOSICION RESINOSA.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

MADRID, 14. SET. 1977

P.A.

Alberto de Elzabur
Por Poder,