

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 464960	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	12 DIC. 1977	

PATENTE DE INVENCION

20 OCT. 1978

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	22 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
Nº A 9210/76	13.12.1976	AUSTRIA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09D, C25D	

54 TITULO DE LA INVENCION
"Procedimiento para la preparación de ligantes termo-endurecibles para revestimientos depositables catódicamente"

71 SOLICITANTE (S)
VIANDVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT (sociedad austríaca)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
A-1010 WIEN (Austria) Johannesgasse 14

72 INVENTOR (ES)
1) Georgios PAMPOUCHIDIS 2) Wolfgang DAIMER (todos de nac. austríaca) 3) Heiner VERDINO

73 TITULAR (ES)
- - -

74 REPRESENTANTE
D. Carlos Roeb Ungeheuer

1 Para fabricar resinas artificiales, que pueden depositarse
en el cátodo, en un circuito de corriente continua desde
una solución acuosa, es necesario introducir en estas resi-
nas artificiales grupos funcionales básicos que, para la
5 consecución de la hidrosolubilidad, se neutralizan por lo
menos parcialmente con ácidos inorgánicos u orgánicos.
La introducción del grupo funcional básico, como se repre-
senta, por ejemplo, por un átomo de nitrógeno básico, se
efectúa según procedimientos conocidos, bien sea por reac-
10 ción entre un grupo epóxido y una amina secundaria (memo-
ria expositiva de patente alemana 26 03 666) o por copoli-
merización de un monómero insaturado que contiene una fun-
ción básica de nitrógeno con otros monómeros α, β insatu-
rados (memoria de publicación de patente alemana 22 37 534).
15 Ambos procedimientos están limitados a primeras materias
especiales, que no están disponibles ilimitadamente y ade-
más de ello también son caras. Por ello se limita de mane-
ra indeseada la amplitud de aplicación de la pintura cató-
dica de electro-inmersión, cuya ventaja reside entre otras
20 cosas, en evitar la disolución del sustrato metálico du-
rante el procedimiento revestidor.
Frente a esto, el presente invento da a conocer un procedi-
miento que permite introducir grupos de nitrógeno funciona-
les básicos en precondensados a modo de resina de cualquier
25 clase, en tanto que estos solo posean un número suficiente
de grupos hidroxilo.
El presente invento, por lo tanto, se refiere, a un proce-
dimiento para la fabricación de ligantes termo-enduracibles
para revestimientos catódicamente depositables, que se ca-
30

1 racteriza porque se hace reaccionar.

(A) policondensados conteniendo grupos hidroxilo con un número de hidroxilo de por lo menos 40 mg KOH/g y un peso molecular medio de un máximo de 5000 con

5 (B) compuestos que, por molécula, contengan como promedio de 0,8 hasta 1,5 preferentemente un grupo de isocianato libre y por lo menos un átomo de nitrógeno terciario básico, alifáticamente enlazado, así como eventualmente, además, con

(C) compuestos que contengan por molécula como promedio 0,8 hasta 1,5 preferentemente un grupo de isocianato libre y desde una hasta tres dobles enlaces olefínicos,

10 a temperaturas de 10 hasta 100°C, preferentemente de 50 hasta 80°C hasta un valor de NCO de prácticamente 0 y el producto de reacción se neutraliza parcial o totalmente con ácidos inorgánicos u orgánicos. La reacción puede efectuarse eventualmente en presencia de disolventes inertes a los isocianatos, respectivamente de catalizadores.

15 Los policondensados conteniendo hidroxilo utilizables son accesibles de manera sencilla a partir de una amplia oferta de primeras materias. Por ejemplo, si en ello se trata de poliésteres ricos en hidroxilo, que, de manera conocida, se obtienen por esterificación a partir de diólas o poliólas con ácidos monocarboxílicos, ácidos dicarboxílicos o ácidos policarboxílicos. Como poliésteres, en el sentido de esta

20 invento, se entiendan en general condensados a modo de resinas con un peso molecular medio de máximo de 5000 que al lado de grupos hidroxilo libres correspondiendo a un número de hidroxilo de por lo menos 40 mg KOH/g, contengan por lo menos dos enlaces de éster en la molécula, no obstante a -

25

30

1
5
10
15
20
25
30

eventuales modificaciones adicionales.

Son dioles o polioles adecuados, por ejemplo, etilen-glicol, propilen-glicol, butandiol, neopentilglicol, hexandiol o dioles derivados de 4,4' -dihidroxi difenil -2,2 -propano, como 1,1' -isopropiliden - bis (p -fenileno-oxi)di - β -etanol o del correspondiente dipropanol 2, además glicerina, trimetilol propano, trimetilol, etano, penta-eritrita, aceite de ricino, trihidroxietil-isocianurato. Además, pueden emplearse también polioles a modo de resinas como copolimerizadas de estireol con alil-alcohol que, como promedio, contienen aproximadamente 5 grupos hidroxilo por molécula o compuestas con grupos hidroxilo latentes como glicidil ésteres o glicidil éteres.

Son ácidos policarboxílicos adecuados, por ejemplo, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido maléico (anhídrido de ácido maléico), ácido fumárico, ácido o-ftálico (anhídrido de ácido o-ftálico) así como los isómeros respectivamente ácidos ftálicos sustituidos, anhídrido de ácido trimelítico, tris-carboxietilisocianurato, ácido graso isolánico dimerizado, etc.

Se emplean ventajosamente para aumentar el peso molecular de los poliésteres:

Son ácidos monocarboxílicos adecuados, por ejemplo, ácido caprónico, ácido nonánico, ácido isononánico, ácido decánico, ácido surbico, ácido benzoico, ácido p -terciario-butilbenzónico, así como los ácidos grasos insaturados y saturados, como se contienen en los aceites, respectivamente en las grasas vegetales y animales.

Como policondensados resinosos, conteniendo hidroxilo, en

1 el sentido del invento, deben entenderse también modifica-
ciones de poliésteres que, al lado de los dos grupos de es-
ter exigidos según la definición también contienen en par-
ticipación grupos de uretano en la estructura de la molécu-
la. Igualmente, se comprenden también aquellas modificacio-
5 nas que se obtienen por copolimerización de compuestos α ,
 β - etilénicamente insaturados con los policondensados, men-
cionados en lo que antecede. Tales compuestos de vinilo o
compuestos de vinilideno son, por ejemplo, ésteres acríli-
cos, hidroxialquil acrilatos, acrilamida, acril-nitrilo,
10 así como los correspondientes metacrilatos, estírol o vinil
talcol. La copolimerización puede efectuarse de manera cono-
cida en presencia de disolventes y de iniciadores formadores
de radicales. La copolimerización puede efectuarse especial-
mente para la modificación en policondensados resinosos con
15 teniendo hidroxilo que contienen ácidos grasos insaturados.
Igualmente, comprende el concepto de policondensados resi-
nosos, conteniendo hidroxilo, aquellas modificaciones, que
se obtienen por condensación de resinas de fenol termoreac-
20 tivas con ésteres de ácidos grasos insaturados a temperatura
aumentada.

Otros poliésteres adecuados pueden producirse por condensa-
ción de sustancias con grupos carboxilo de posición final
con preferencia alifáticamente enlazados y amino-alcoholes,
25 como por ejemplo, trihidroxi-etilamina, produciéndose es-
tructuras de anillo de oxazolina con grupos hidroxilo libres.

En los policondensados conteniendo hidroxilo de tal modo -
preformados con un número de hidroxilo de por lo menos 40
30 mg KOH/g y un peso molecular de un máximo de 5000 se intro

1

5

10

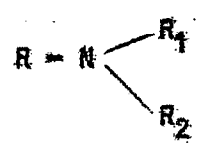
15

20

25

30

ducen, según el invento, átomos de nitrógeno básicos. Esta se efectúa por reacción con compuestos que, por moléculas, contienen como promedio 0,8 -1,5 grupos isocianato y por lo menos un átomo de nitrógeno básico terciario. Ventajosamente contienen los compuestos, como promedio, aproximadamente un grupo isocianato por molécula. Tales compuestos se preparan en una etapa de trabajo separada haciendo reaccionar di-isocianatos o poli-isocianatos con un defecto estequiométrico en una amina de la fórmula general



en que R significa un resto de alcohol o de hidroxifenilo y R₁ respectivamente R₂ pueden representar restos de alquilo o de ciclo-alquilo. Se prefieren di-alquil-alcohol-aminas, como dimetiletanolamina, dietiletanolamina, así como sus homólogos superiores respectivamente isómeros.

Son adecuados como di-isocianatos o poli-isocianatos, por ejemplo isocianatos aromáticos, como 2,4-respectivamente 2,6-toluidi-isocianato y sus mezclas, 4,4'-difenilmetil diisocianato o isocianatos cicloalifáticos como isoforan-diisocianato, ciclo-hexan-1,4-diisocianato, así como isocianatos alifáticos como trimetilhexameten-1,6-diisocianato, tris-hexameten-trisocianato.

La reacción entre la amina y el di-isocianato, respectivamente poli-isocianato, se efectúa a temperaturas desde 0 hasta 80°C, preferentemente de 20 hasta 50°C. Las proporciones de cantidades de los participantes en la reacción, se eligen de tal modo que el compuesto formado contenga de 0,8 hasta

1,5, preferentemente un grupo de isocianato libre. El mismo se designa en lo que sigue como "producto previo de isocianato básico".

Para ayudar a la reticulación térmica de los revestimientos catódicamente depositados, eventualmente se exige hacer reaccionar los productos de reacción con otros compuestos, que contienen por molécula como promedio 0,8 hasta 1,5 grupos de isocianato libres y de 1 a 3 dobles enlaces olefinicamente insaturados. Estos compuestos se preparan en una etapa de trabajo separada a partir de los antedichos di-isocianatos, respectivamente poli-isocianatos con participantes en la reacción que, al lado de por lo menos un átomo de hidrógeno reactivo al isocianato contienen además, de 1 hasta 3 dobles enlaces olefínicos. Compuestos insaturados adecuados son, por ejemplo, los hidroxil-alquil-ésteres del ácido acrílico o del ácido metacrílico, tri-etilen-glicol-mono-(met)-acrilato tri-etilol-propan-di-(met)-acrilato, alil-alcohol, tripropilén-glicol-mono-abietato, alil-alcohol o lincolil-alcohol. La reacción entre el di-isocianato, respectivamente el poli-isocianato y el compuesto isocianato-reactivo, olefinicamente insaturado se efectúa eventualmente en disolventes inertes a los isocianatos a temperaturas de 10 hasta 100°C, preferentemente de 50 a 80°C eventualmente en presencia de compuestos de estaño orgánicos como catalizadores. Las proporciones de cantidades de los participantes en la reacción se eligen de tal modo que el compuesto formado contenga de 0,8 hasta 1,5 preferentemente un grupo de isocianato libre. En lo que sigue se designa como "producto previo de isocianato olefinicamente insaturado".

1 La ejecución del procedimiento según el invento se efectua
de tal modo que los policondensados conteniendo grupos de
hidroxilo arriba mencionados, se hacen reaccionar con pre-
5 ferencia en disolución en disolventes inertes a los isocia-
natos con la cantidad deseada del producto previo de isocia-
natos básico y eventualmente el producto previo de isocia-
nato olefínicamente insaturado a temperaturas de 10 hasta
100°C preferentemente de 50 a 80°C eventualmente en presen-
cia de compuestos orgánicos de estaño, como catalizadores
hasta un valor de NCO de prácticamente cero.

10 La cantidad de producto previo de isocianato básico se eli-
ge ventajosamente de tal modo que la basicidad del sistema
de ligante después de neutralización por el ácido dé por
resultado una suficiente diluibilidad con agua a valores
15 pH de 4-9, preferentemente de 6-8. La reacción entre los
policondensados conteniendo hidroxilo, el producto previo
de isocianato básico y el producto previo de isocianato
olefínicamente insaturado, puede efectuarse en cualquier
orden de sucesión deseado, de modo separado o conjunto.

20 Para rebajar la temperatura de estufado o para la consecua-
ción de un-a protección de corrosión especial de las revest-
timientos eventualmente es ventajoso utilizar simultánea-
mente medios reticuladores conocidos adicionales o condensa-
sadas de urea-melamina- o fenol-formaldeido. Tales resinas,
25 se obtienen, según procedimientos conocidos, por condensa-
ción alcalina de compuestos que desprenden formaldehído en
urea, melamina, benzoguanamina, acetoguanamina, fenol, cre-
sol, p-terciario-butilfenol, bisfenol A entre otros.

30 Los compuestos de metilol pueden esterificarse eventualmen-

1 ta con alcoholes. Un producto preferente de este grupo es
un producto de reacción de fenol con formaldehído que, adic-
cionalmente, contiene grupos de alil-éster. En tanto que es-
tos medios reticulantes no sea solubles en agua, se enlazan
5 ventajosamente por precavida condensación con el aglutinan-
te preparado según el invento a temperaturas de 50 a 120°C.
La extensión de esta reacción se conduce hasta la produc-
ción de una perfecta diluibilidad en agua de la totalidad
de la masa de reacción después de neutralización con áci-
dos orgánicos inferiores.

10 Los átomos de nitrógeno básico de los revestimientos según
el invento, se neutralizan parcial o totalmente con ácidos
orgánicos y/o inorgánicos y semejantes. El grado de neutra-
lización depende en el caso individual de las propiedades
del aglutinante utilizado. En general, se añadirá tanto áci-
do que el revestimiento pueda diluirse o dispersarse en a-
15 gua a un valor pH de 4 hasta 9, preferentemente de 5 hasta
8. La concentración del ligante en agua depende de los pa-
rámetros del procedimiento en la elaboración en el proce-
dimiento de electro-inmersión y está situada en el alcance
de 3 a 30 % de peso, preferentemente 5 hasta 15 % de peso.
20 La preparación, que llega a elaborarse, también puede con-
tener eventualmente diferentes medios aditivos, como pig-
mentos, cargas, medios superficie-activos y semejantes.

25 En la deposición, la masa de revestimiento acuosa, contien-
niendo los ligantes, según el invento, se pone en contacto
con un ánodo eléctricamente conductivo y un cátodo eléctri-
camente conductivo, revistiéndose la superficie del cátodo
con el revestimiento. Pueden revestirse diferentes substra-

30

1 tos, eléctricamente conductivos, especialmente sustratos
 5 metálicos, como acero, aluminio, cobre y semejantes, pero
 también plásticos metalizados y otras materias provistas
 de un revestimiento conductivo. Después de la deposición se
 lava el revestimiento eventualmente con agua y se endurece
 a temperatura aumentada. Para el endurecimiento se emplean
 temperaturas de 130 a 200°C, preferentemente de 150 a 190°C.
 C. El tiempo de endurecimiento imparte desde 5 a 30 minutos
 preferentemente de 10 a 25 minutos.

10 Los siguientes ejemplos explicarán el invento sin limitarlo.

10 Preparación de los productos previos.

15 (A) Policondensados conteniendo grupos hidroxilo.
 20 Componente parcial (A 1): 79 g de ácido isononánico, 89 g
 de ácido graso de aceite tállico, 102 gramos de pentaeritri-
 ta, 45 gramos de trimetilolpropano y 120 gramos de ácido
 isoftálico se calentaron en un matraz de 3 bocas con espa-
 rador de agua, refrigerante de reflujo y suministro de gas
 inerte, con agitación, a 230°C. Tan pronto ha bajado el
 número de ácido a 12 mg. KOH/g se instala una destilación
 aceotrópica con xylol. Cuando el número de ácido ha caído
 por debajo de 3 mg KOH/g y la cantidad de agua de reacción
 ha alcanzado 42 gramos, bajo vacío se elimina el medio de
 circulación a temperatura decreciente. El componente par-
 cial A 1 acabado tiene un contenido de cuerpo sólido de por
 lo menos 99% un número de viscosidad límite de 6 ml/g, medi-
 do en dimetilformamida a 20°C y un número de hidroxilo de
 250 mg KOH/g.

25 Componente parcial (A 2): 300 g de aceite de madera, como
 30 se ha descrito, se calentaron a 100°C. A esta temperatura

1 se añadió una mezcla de 0,5 g de hidróxido potásico en 0,5 g de monoetilenglicol. Se calentó ulteriormente a 160°C y se añadieron 48 g de pentaeritrita y 48 g de trimetilolpropano. Ahora se incrementó la temperatura a 220°C y se mantuvo hasta que se había alcanzado la solubilidad en etanol con un valor constante. Se hizo descender la temperatura a 5 180°C y se dejó afluir lentamente 113 g de una resina de fenol termoreactiva, preparada de butilfenol p-terciario con formaldehído en solución alcalina. La reacción ha terminado cuando la viscosidad de una solución de 72 g. de componente 10 parcial A 2 y 48 g de etilenglicol-monoetil-eteracetato importa alrededor de 180 segundos (DIN 53 211). El número de hidroxilo del poliéster-fenol modificado importó 280 mg KOH/g.

15 Componente parcial (A 3): 220 g de un copolimerizado de estireno y alilalcohol con un número de hidroxilo de 250 mg KOH/g se calentaron con 140 g de ácido graso de aceite de tallolite a 220°C. Tan pronto el número de ácido había caído por debajo de 12 mg KOH/g se completó la separación del agua de reacción por destilación azeotrópica con xilol. Cuando 20 el número de ácido había alcanzado un valor de 3 mg KOH/g se eliminó el xilol al vacío a temperatura descendente. El contenido de materia sólida del componente parcial A 3 importó por lo menos 99% el número de hidroxilo estuvo situado a 25 mg KOH/g.

30 Componente parcial (A 4): 300 g de aceite de ricineno y 60 g de aceite de linaza se calentaron con agitación a 150°C. A esta temperatura con fuerte agitación se añadió una mezcla uniformemente de 80 g. de vinil-toluol y 0,8 de butil-

1 -peróxido di-terciario. La temperatura en el plazo de una
hora se elevó a 200°C y se conservó hasta que había reaccio-
nado 90% del monómero empleado. Al vacío con temperatura
descendente al vinil-toluol sobrante y se bajó la temperatu-
ra a 180°C. Entonces se efectuó la adición de 117 g. de tri-
5 metilolpropano, 1 g. de naftenato de calcio, 4% y una solu-
ción de 0,5 g de hidróxido potásico, en 0,5 g. de monoeti-
lenglicol. Después de la adición se aumentó la temperatura
a 240°C y se terminó la reacción cuando la solubilidad en
10 n-butanol ya no se modificó. El poliéster vinil modificado
tuvo un número de hidroxilo de 245 mg KOH/g.

Componente parcial (A 5): En una matraz redonda con agita-
dor, termómetro, refrigerante de reflujo y separador de agua
se dispusieron previamente 465 g de dimetil-tarceftalato y
15 555 g de neopentilglicol y con agitación se calentaron len-
tamente a temperaturas desde 170 a 200°C. A esta temperatura
se hizo reaccionar hasta que se había separado por destila-
ción la cantidad teórica de metanol. Después de ello se aña-
dieron 645 g. de ácido adípico y con utilización de xilol co-
20 mo medio de arrastre se continuó la reacción a temperaturas
de 170 hasta 200°C hasta un número de ácido de 131 mg KOH/g.
Seguidamente, a 150 hasta 160°C se añadieron 415 g de tri-
hidroximetilaminometano, se calentaron a 170° hasta 190°C y
se agitaron a esta temperatura hasta que se había alcanzado
25 un número de ácido de menos de 1 mg KOH/g. El producto de
reacción se diluyó a 120°C con etil-glicolacetato a un conte-
nido de cuerpos sólidos de 75% y poseyó un número de hidroxilo
de 224. mg KOH/g.

30 (B) Productos previos de isocianato básicos.

1 Componente parcial (B 1): 174 g. de toluilendiisocianato
(Mezcla de 80% de 2,4- y 20% de 2,6-isómeros) se llenaron a
reaccionar en un matraz de 3 bocas con refrigerante de reflujo
y suministro de gas inerte con absoluta exclusión de humedad
e intensa refrigeración, regularmente, con 89 g de dimetil-
5 naolamina en dilución al 60% con etilenglicolmono-etilacetato.
La temperatura de reacción no debe sobrepasar 25°C.
La reacción había terminado cuando se había alcanzado o bajado
de de valor teórico de isocianato de 16%.

10 Componente parcial (B 2): 174 g. de toluilendiisocianato
(mezcla de 80% de 2,4 - y 20% de 2,6-isómero) se mezclaron
en un matraz de 3 bocas con refrigerante de reflujo y suministro
tro de gas inerte con absoluta exclusión de humedad con 196
g. etilenglicolmonoetilacetato. Con intensa refrigeración
se añadieron en el plazo de una hora uniformemente, 117 g. de
15 di-etilanolamina a una temperatura por debajo de 25°C. El
valor de isocianato del producto final estuvo situado a 14,
4%.

(C) Productos previos de isocianato olefinicamente insaturados.

20 Componente parcial (C 1): 158 g. de hexametilendiisocianato se
mezclaron en un matraz de 3 bocas con refrigerante de reflujo
y suministro de gas inerte con exclusión de humedad, con
200 g. de etilenglicolmonoetilacetato y se calentaron a
25 60°C. A esta temperatura se añadió a gotas una mezcla de 130
g. de hidroxietilmetacrilato, estabilizado con 0,1 g. de
hidroquinona. La reacción había terminado después de alrededor
de 2 horas, cuando se había alcanzado o bajado ligeramente
30 te el valor de isocianato de 14,1% parcial.

1 Componente parcial (C 2): 222 g. de isoforondisocianato
se calentaron en un matraz de 3 bocas con refrigerante de
reflujo y suministro de gas inerte con exclusión de humedad
con 325 g. de etilenglicolmonoetilacetato y se calen-
5 taron a 40°C. Se añadieron simultáneamente 265 g. de linole-
ilacohol regularmente y después de la adición terminada se
aumentó la temperatura a 90°C y se mantuvo hasta que se ha-
bía alcanzado el valor de isocianato de 8,6.

10 Ejemplos 17: En un recipiente de reacción, equipado con a-
gitador, embudo gotador, termómetro y refrigerante de re-
flujo, se añadió el policondensado, rico en hidroxilo (com-
ponente parcial A) eventualmente en presencia de un disol-
vente inerte al isocianato, como etilenglicolmonoetilétera-
15 cetato, el producto previo de isocianato básico (componen-
tes parciales B) con exclusión de humedad y seguidamente se
hizo reacción totalmente a temperaturas de 40 hasta 100°C.
En ulterior secuencia el producto de reacción se mezcló
eventualmente con un producto previo de isocianato, *L. B.*
olefinicamente insaturado (componentes parciales C) y even-
20 tualmente se hizo reaccionar a temperaturas de 40 hasta
100°C hasta un valor de NCO de 11.

25 La reacción del componente parcial A con el componente par-
cial B y el componente parcial C también puede efectuarse
en un grado de reacción a temperaturas de 40 hasta 100°C
sin que por ello se influya esencialmente sobre los resulta-
dos.

30 Además existe la posibilidad de mezclar los productos de
reacción descritos con resinas de reticulación, como por
ejemplo, resinas de urea, de melamina, así como fenol-for

1 maldelido, haciendose reaccionar ventajosamente por reaccion
precauida hasta una amplia diluibilidad en agua.
La cantidad de los componentes parciales, así como las con-
diciones de reaccion, se resumen en la tabla 1.

TABLA 1

5	Componentes parciales (g) +	Componentes de reticu- lación (g) +	Condiciones de reaccion h/20
1	1000 A3 440 B1 -	- - -	1/40
2	1000 A2 440 B1 203 C2	342 BP - -	2/50 ++)
3	1000 A1 485 B2 -	- - -	4/40
4	1000 A1 440 B1 203 C2	- - 357 PA	3/60 +++)
5	1000 A4 485 B2 125 C1	- 342 ML -	3/80 ++)
6	1000 A5 395 B1 455 C1	- - -	2/70 +++)
7	1000 A5 395 B1 317 C1	- - -	2/70 +++)

*) Todas las indicaciones de cantidades se refieren a la proporción de resina sólida.

++) Reacción de los componentes parciales B y C se efectua suceivamente.

+++) La reacción de los B y C se efectua conjuntamente.

Explicaciones de las abreviaciones en la Tabla 1:

BP: Bisfenol A - Resina de formaldehido.

ML: Resina de melamina-formaldehido.

PA: Resina de fenol-formaldehido con grupos de aliléster.

(Methykon 75108 de la General Electric)

Ensayo de examen de los ligantes.

A partir de los ligantes arriba indicados, en cada caso p

1 se mezclaron pruebas de 100 g. de resina sólida con la correspondiente cantidad de ácido y con agitación se completaron a 1000 g. con agua desionizada. De las soluciones al 10% se depositaron revestimientos mediante corriente continua sobre chapas de acero, que estuvieron conectadas como cátodo.

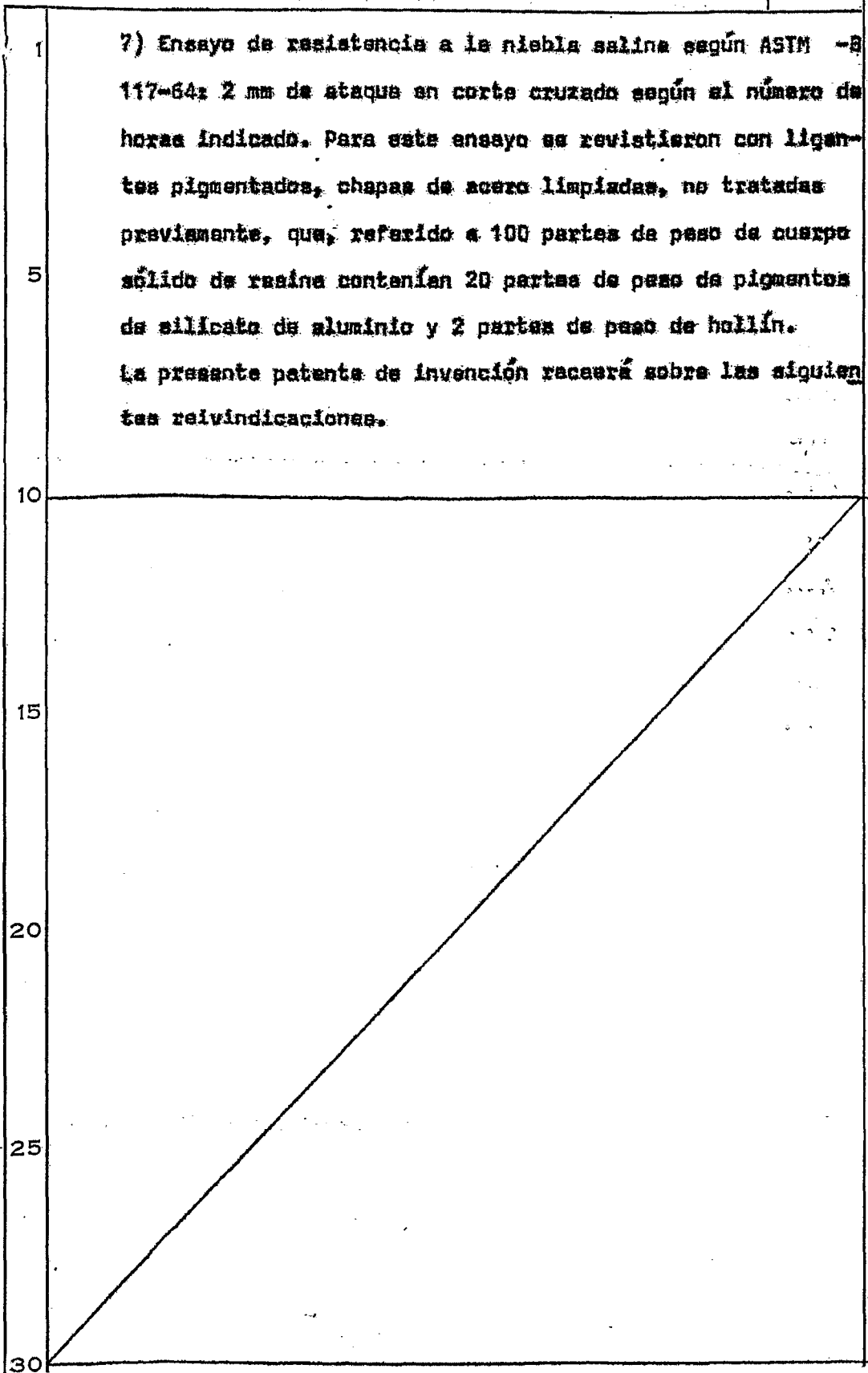
5 El tiempo de deposición importó en todos los casos 60 segundos. Los substratos revestidos, seguidamente se lavaron con agua desionizada y se endurecieron a temperatura aumentada. El espesor medio de cara de las películas estufadas importó desde 13 hasta 17 μ m. En la tabla 2 se resumen los resultados.

TABLA 2

Ejemplo	Neutralización			Revestimiento		Ensayo de examen			
	Cantidad 1)	tipo 2)	pH 3)	Volúmenes	Endurecimiento Min./ $^{\circ}$ C	Dureza 4)	Embutición 5)	Resistencia 6) 7)	
15 1	3,5	E	5,8	150	20/190	160	7,9	320	240
2	3,8	M	6,2	180	30/180	165	7,7	360	120
3	4,0	M	6,0	200	25/180	170	8,0	360	240
4	3,8	E	6,0	250	25/180	185	8,5	480	360
5	3,6	E	5,9	230	30/170	175	7,9	360	240
20 6	4,0	E	6,1	180	30/180	170	8,4	400	240
7	3,9	M	6,0	190	30/180	180	8,8	400	200

- 1) Cantidad de ácido en gramos por 100 de resina sólida.
- 2) E: Acido acético, M: Acido láctico.
- 3) Medido en solución acuosa al 10%.
- 4) Dureza de péndulo según Koenig DIN 53 157 (segundos)
- 5) Embutición según Eriksen DIN 53 156 (mm)
- 6) Indicación de las horas hasta la formación visible de óxido o de burbujas durante el almacenaje en agua/40 $^{\circ}$ C.

30



REIVINDICACIONES

1

5

10

15

20

25

30

1.- Procedimiento para la preparación de ligantes termoen-
durecibles para revestimientos depositables catódicamente,
caracterizado porque se hace reaccionar (A) policondensados
conteniendo grupos hidroxilo con un número de hidroxilo de
por lo menos 40 mg KOH/g con un peso molecular medio de un
máximo de 5000 con (B) compuestos que, por molécula, contie-
nen como promedio de 0,8 hasta 1,5, con preferencia un grupo
de isocianato libre y por lo menos un átomo de nitrógeno
terciario, básico, alifáticamente enlazado, así como eventual-
mente con (C) compuestos que, por molécula, contienen, como
promedio, de 0,8 hasta 1,5, preferentemente un grupo libre
de isocianato y 1 hasta 3 dobles enlaces olefínicos, a tem-
peraturas de 10 hasta 100°C, preferentemente de 50 hasta 80°C
hasta un valor de NCO de prácticamente 0 y el producto de
reacción se neutraliza parcial o totalmente con ácidos inor-
gánicos y orgánicos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado
porque se ejecuta la reacción del componente (A) con los
componentes (B) y (C) en orden de sucesión voluntario suce-
siva o simultáneamente.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, carac-
terizado porque se ejecuta la reacción entre los componen-
tes (A), (B) y eventualmente (C) en presencia de disolven-
tes inertes a los isocianatos.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, carac-
terizado porque se ejecuta la reacción en presencia de ca-
talizadores preferentemente compuestos orgánicos de estaño,

1 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque como policondensados conteniendo grupos de hidroxilo se aplican poliésteres por lo menos con 2 enlaces de éster por molécula, así como eventualmente enlaces de uretano.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se aplica como policondensados conteniendo grupos de hidroxilo, resinas alquídicas oleo-modificadas o modificadas por ácidos grasos.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 5 y 6, caracterizado porque se aplica como policondensados, conteniendo grupos de hidroxilo, poliésteres modificados por copolimerización con compuestos de vinilo y/o compuestos de vinilideno.

15 8.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se aplican como policondensados conteniendo grupos hidroxilo, poliésteres con estructuras de oxazolina.

20 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se emplea como componente (B), productos de reacción de di-isocianatos o poli-isocianatos con aminas de la fórmula general



25 en la que R representa un resto de alcanoil o de hidroxifenilo y R₁, respectivamente R₂, representan restos de alquilo o de ciclo-alquilo.

30 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque como componente (C) se aplican productos de reacción de di-isocianatos o poli-isocianatos con compues-

1
5
10
15
20
25
30

tos por lo menos con un átomo de hidrógeno reactivo al lea-
cianto y de 1 a 3 dobles enlaces olefínicos.

11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, carac-
terizado porque se hace reaccionar simultáneamente o se mez-
cla simultáneamente, medios reticuladores adicionales en los
productos de reacción de los componentes (A), (B) y eventual-
mente (C).

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado
porque como medios reticulantes adicionales se aplican con-
densados de urea, melamina o fenol-aldehído.

13.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 y 12, carac-
terizado porque como medios reticulantes adicionales se apli-
can aminocondensados o fenol-aldehído condensado con grupos
polimerizables.

14.- Procedimiento según las reivindicaciones 11 hasta 13,
caracterizado porque se ejecuta la reacción con el componen-
te reticulador adicional a temperaturas desde 50º hasta 120º C.

15.- "Procedimiento para la preparación de ligantes termoen-
durecibles para revestimientos depositables catódicamente".
Según se describe y reivindica en la presente memoria descrip-
tiva. Consta de 19 hojas foliadas y escritas a máquina por
una sola de sus caras.

Madrid, a 12 de Diciembre de 1.977

CARLOS ROEB
P. P.
Fco.: Alfonso Sánchez