

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

19	ES	11	NUMERO	467084	10	A1
		21				
		22	FECHA DE PRESENTACION	17 FEB, 1978		

PATENTE DE INVENCIÓN - 5 OCT. 1978

30	PRIORIDADES:				
31	NUMERO	32	FECHA	33	PAIS
	A: 1087/77		18-2-1977		AUSTRIA.

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

54	TITULO DE LA INVENCIÓN
	Procedimiento para la obtención de revestimientos catódicamente depositables.

71	SOLICITANTE (S)
	VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGESELLSCHAFT. (sociedad austriaca).

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	A- 1120 WIEN (AUSTRIA) Altmannsdorfer Strasse 104.

72	INVENTOR (ES)
	1) Gerhard SCHMÖLZER. 2) Heiner VERDINO. (ambos de nacionalidad austriaca).

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. CARLOS ROEB UNGEHEUER.

1 El presente invento se refiere a la obtención de revestimientos mejorados en base de sistemas de aglutinantes term endurecibles que, después de neutralización parcial o total de sus agrupaciones básicas con ácidos, son diluibles con agua.- Estos revestimientos son especialmente adecuados para la deposición catódica según el procedimiento de electroesmaltado de inmersión.

5 La formación de película de los aglutinantes de esmalte, en tanto que no presenten un secado puramente físico, puede efectuarse por desecación oxidativa, por reacción de poliesterificación, respectivamente de poliresterificación, polieterificación, polimerización u otras reacciones en grupos funcionales, eventualmente a temperaturas aumentadas. Como estas reacciones de endurecimiento en general sólo transcurren en el medio ácido con correspondiente velocidad de reacción, los aglutinantes catiónicos poseen en general el inconveniente de que sólo se endurecen insuficientemente en las usuales condiciones de estufado. Esto se expresa en una insuficiente resistencia frente a nieblas salinas, agua, vapor de agua, disolventes u otros ataques químicos. Por aumento de la temperatura de endurecimiento, si bien pueden eliminarse gradualmente estos inconvenientes, sin embargo, las elevadas temperaturas de estufado, requeridos en ello, son indeseables en la práctica. Por ello, se limita la amplitud de aplicación del esmaltado de inmersión catódico de manera indeseable.

20
25
30 En evitación de estas dificultades, se propone en dife-

1

rantes lugares de la bibliografía, por ejemplo, en la memoria expositiva de patente alemana 23 60 098 ó en las memorias de publicación de patentes alemanas 20 03 123, 20 65 175 y 21 42 449, emplear sales o ésteres de ácidos como ácido p-toluolsulfónico o ácido bórico que, en la película depositada en el proceso de estufado, son eficaces como catalizadores de endurecimiento. Por esta medida, si bien puede conseguirse un incremento de la dureza, sin embargo, existe el peligro como en todas las sustancias de bajo peso molecular de que, por razón de insuficiente coagulación, se enriquecen en el baño de electro-inmersión.

5

10

Sin embargo, esto conduce ineludiblemente a difíciles trastornos en el esmaltado.

15

Sorprendentemente se ha encontrado ahora que es posible obtener revestimientos catódicos que, después del estufado, dan por resultado películas con excelentes propiedades, si los aglutinantes utilizados contienen, al lado de los grupos básicos, en un alcance equilibrado, agrupaciones ácidas en la asociación macromolecular.

20

Si bien se conocen aglutinantes de la memoria expositiva de patente alemana 22 37 114, que contienen iones híbridos de amonio cuaternarios, sin embargo, esta clase de aglutinantes tiene el inconveniente de que la deposición electroforética, catódica, por razón de la naturaleza híbrida de la resina, sólo puede efectuarse a tensiones relativamente bajas; y las películas de esmalte, por razón de la falta de ósmosis resultan esponjosas, lo que puede conducir a superficies de película ásperas en el -----

25

30

1 estufado.- Además, las películas de esmalte ya depositadas, en el medio fuertemente básico, en la capa de límite del cátodo, se disuelven de nuevo inicialmente por el carácter fuertemente ácido del aglutinante.

5 Por el presente invento no sólo se vencen las mencionadas dificultades, sino que además se amplía esencialmente la base de primeras materias para revestimientos catódicamente depositables. Los revestimientos catódicamente depositables del presente invento, en base de sistemas de
10 aglutinantes, que presentan agrupaciones de nitrógeno básicas, que contienen eventualmente colorantes, cargas, disolventes, medios auxiliares de esmaltado y componentes de mejora adicionales, se caracterizan porque el sistema de aglutinantes básicos contiene una proporción de agrupaciones ácidas, estando situada la relación, expresada por la proporción de número de amina: número de ácido en
15 mg KOH/g entre 97:3 y 65:35.

20 Los revestimientos obtenidos según el invento se caracterizan especialmente porque los mismos, en las usuales temperaturas de endurecimiento para películas de esmalte, depositadas catódicamente, presentan una densidad de reticulación, que garantiza las excelentes propiedades respecto a ataques químicos. En muchos casos, es posible
25 también una rebaja de la temperatura de endurecimiento frente a la normal usual, lo que es de esencial importancia en la técnica de trabajo y en la economía para el constructor de las instalaciones y también para el elaborador.
30

1
5
10
15
20
25
30

De la bibliografía han llegado a conocerse muchas posibilidades de síntesis con diferentes primeras materias para formar macromoléculas conteniendo grupos básicos. En lo que sigue se indica una revisión sobre diferentes posibilidades de síntesis tratándose esencialmente sólo de una relación a título de ejemplo.

Un grupo importante de macromoléculas, con átomos de nitrógenos básicos, se forma por la adición de reacción de compuestos portadores de grupos de epóxidos con aminas secundarias.

Las primeras materias más conocidas conteniendo grupos de epóxido cuya característica común es la existencia de estructuras según la fórmula siguiente:



son los glicidil éteres de fenoles, especialmente de 4, 4'-bis (hidroxifenil)-propano (bisfenol A). Igualmente conocidos son los glicidiléteres de condensados de fenol-formaldehido del tipo novolak, glicidil ésteres de ácidos monocarboxílicos, respectivamente policarboxílicos alifáticos, aromáticos o cicloalifáticos, glicidil éteres de dioles alifáticos o cicloalifáticos, respectivamente de polioles, copolimerizados del glicidil éster del ácido (met) - acrílico o productos de epoxidación de olefinas alifáticas, respectivamente cicloalifáticas. Se encuentra una descripción detallada de esta clase de materias en la obra de A.M.Paquin, com-

1 puestos de epóxido y resinas epóxi, editorial Springer
1958.

5 Para la adición a grupos de epóxido, son aminas secunda-
rias adecuadas, por ejemplo, dimetilamina, dietilamina,
así como sus homólogos superiores, respectivamente isóme-
ros. Son Especialmente adecuadas alcanol-aminas secunda-
rias, como, por ejemplo, dietanolamina, diisopropanola-
mina, así como sus homólogos superiores, respectivamente
isómeros. Deben mencionarse además aminas secundarias
10 cíclicas, como por ejemplo, etilenimina, morfolina, pipe-
ridina.

15 También una reacción de los mencionados compuestos de
epóxido con diaminas primarias-terciarias ó secundarias-
secundarias conduce a compuestos con caracter catiónico.
Es natural que los compuestos de epóxido también pueden
hacerse reaccionar con otros compuestos como ácidos mono-
carboxílicos o dicarboxílicos. Es esencial que los pro-
ductos contengan un número suficiente de agrupaciones
20 básicas, por las que se hace posible una perfecta dilu-
ción con agua después de una neutralización parcial con
ácidos.

25 Otro grupo de macromoléculas con átomos de nitrógeno bá-
sicos se prepara por copolimerización de monómeros bási-
cos adecuados con hidroxialquil-(met) acrilatos, prefe-
rentemente en presencia de otros compuestos copolimeri-
zables. Tales monómeros básicos pertenecen, por ejemplo,
al grupo de los ésteres de ácido (met)-acrílico, como
N,N-dimetilaminoetil (met)-acrilato.- Otros monómeros
30

1 adecuados con átomos de nitrógeno básicos son, por ejemplo, vinilpiridina, n-vinilimidazol, n-vinicarbazol.

5 También estos compuestos están presentes como copolimerizados con hidroxialquil (met) acrilatos y preferentemente con otros ésteres de ácido (met) acrílico, amidas de ácido (met) acrílico, productos vinilaromáticos como estirolo, viniltolueno, ^{OC}-metil-estirolo y otros.

10 Otro grupo de macromoléculas con átomos de nitrógeno básico son oxazolinas sustituidas, que se obtienen, por ejemplo, por condensación ciclizadora de amino alcoholes como tris-hidroximetilaminometano ó 2-amino-2-hidroximetil-1,3-propandiol con ácidos carboxílicos alifáticos o macromoléculas conteniendo carboxilo. Una exposición comprensiva de estas oxazolinas se reproduce por J.A.Frump, 15 Chemical Reviews, 1971, volumen 71, número 5, páginas 483-505. Se describen poliésteres con estas agrupaciones, por ejemplo, en la memoria de patente austriaca 309.624, 314.695 respectivamente 318.105.

20 Otro grupo de macromoléculas con átomos de nitrógeno básicos se constituye por reacción de adición de sustancias conteniendo grupos de anhídrido con alcanolaminas, especialmente dialquilalcanolaminas, por ejemplo, dimetil-ó dietiletanolamina. La reacción de adición se efectúa, con 25 formación de semiésteres, a temperaturas de 50-150°C, preferentemente a temperaturas de 90-120°C. Como materiales de partida son adecuados derivados de anhídrido de ácido succínico o aductos de Diels-Alder como se preparan, por 30 ejemplo, por adosamiento de anhídrido de ácido maléico a

1 compuestos con dobles enlaces aislados o conjugados.
Cuentan en este grupo, por ejemplo, aductos del anhídrido
de ácido maléico a aceites insaturados, aceites grasos y
ácidos resínicos, a dienpolimerizados, resinas de hidro-
carburos insaturados y semejantes. Igualmente pueden em-
5 plearse copolimerizados, que contengan estructuras de
anhídrido como copolímeros de estirel-anhídrido de ácido
maléico en este sentido.
Otra posibilidad para la introducción de átomos de nitro-
10 geno básicos consiste en la reacción de grupos de anhí-
drido de ácido o sus semi-ésteres con diaminas, que con-
tengan un átomo de nitrógeno terciario.
En diferentes solicitudes de patentes, no pertenecientes
al estado de la técnica, se describe también un procedi-
15 miento, por el que se introducen en macromoléculas, agru-
paciones básicas por reacción de compuestos portadores
de grupos de hidroxilo o carboxilo, con monoisocianatos
básicos.
20 La introducción de agrupaciones ácidas en el sistema de
aglutinantes puede efectuarse de diferente manera.
Por una parte es posible conseguir los efectos deseados
por mezcla de adición de una correspondiente cantidad de
un compuesto macromolecular, que lleva grupos ácidos, pa-
25 ra conseguir una resina básica. Por otra parte, por una
reacción del compuesto macromolecuar ácido o de un grado
previo de tal compuesto puede efectuarse con una resina
básica un enlace químico entre ambos componentes. Los
30 compuestos ácidos introducidos según estas formas de

1 ejecución se preparan en una fase de trabajo separada.
Representan un grupo preferido los compuestos macromole-
culares, que en lo que sigue se designan brevemente como
aductos. Estos compuestos de adición se preparan por rea-
5 ción de ácidos dicarboxílicos α, β -insaturados, respec-
tivamente sus anhídridos, a compuestos con dobles enlaces
aislados o conjugados, que están contenidos en macromo-
leculas. En el caso de formación de aducto con anhídridos
es necesario abrir el anillo de anhídrido con agua o
10 con alcoholes y poner así en libertad los grupos de car-
boxilo. Como materias de partidas para tales aductos pue-
den utilizarse ácidos oleograsos insaturados, sus ésteres
libres de hidróxilo, artificiales o naturales, sus éste-
res mixtos con ácidos resínicos, así como diempolimeriza-
15 dos o resinas de hidrocarburo.

Otro grupo de compuestos macromoleculares con carácter
ácido se representa por los conocidos poliésteres, res-
pectivamente resinas alquídicas, en tanto lleven un nú-
20 mero suficiente de grupos carboxilo libres. Esto se al-
canza, bien sea por interrupción de la esterificación al
número de ácido deseado o por formación de ésteres par-
ciales de ácidos dicarboxílicos o policarboxílicos con
poliésteres ricos en hidroxilo, con número de ácido ba-
25 jo. Además, pueden emplearse para el procedimiento se-
gún el invento, copolimerizados, que lleven grupos car-
boxilo libres. Se prefieren copolimerizados con unidades
de estructura acrilaromática o vinilaromática, por ejem-
30 plo, copolimerizados de acrilésteres, estirolo, ácido acrí-

1 lico o metacrílico, ácido maléico, derivados de ácido ma-
léico y semejantes.

5 Los componentes ácidos, al lado del grupo ácido esencial,
también pueden llevar otros grupos funcionales como gru-
pos hidroxilo, amida, imina, amina y otros. En tanto que
estos otros grupos sean de naturaleza básica, tienen que
tomarse en consideración en la proporción reivindicada
entre grupos básicos y ácidos en el aglutinante.

10 La relación entre las agrupaciones básicas y ácidas en
el sistema de aglutinantes se expresa por la proporción
de número de aminas: número de ácido, (indicado en mg
KOH/g). Para los revestimientos según el invento se em-
plean sistemas de aglutinantes, en los que esta propor-
ción está situada entre 97 : 3 y 65 : 35.

15 La preparación de los aglutinantes según el invento se
efectúa, bien sea por mezclado de los componentes a
temperaturas, en que se garantice una homogeneización
perfecta o por una reacción parcial entre los componen-
20 tes a temperaturas hasta 200°C, preferentemente a un má-
ximo de 100°C. El mezclado, respectivamente la reacción
se efectúan ventajosamente en disolventes que toleren
agua, como alcoholes, glicol éteres, cetonas o ceton-
alcoholes.

25 La cantidad de componente básico se elige ventajosamen-
te de tal modo que la basicidad del sistema de agluti-
nantes, después de neutralización por el ácido, dé por
resultado una suficiente diluibilidad en agua con valo-
30 res de pH de 4-9, preferentemente 5-7. Con preferencia

1 Los sistemas de aglutinantes tienen un número de amina
de por lo menos 20 mg KOH/g.

5 Un descenso de la temperatura de estufado, respectiva-
mente la consecución de propiedades especiales de los
revestimientos es eventualmente posible porque se utili-
zan simultáneamente de modo adicional conocidos medios
de reticulación como condensados de urea, melamina o fe-
nol-formaldehído. Tales resinas se obtienen, según pro-
cedimientos conocidos, por condensación alcalina de for-
maldehído y compuestos que desprenden formaldehído, a
10 urea, melamina, benzoguanamina, acetoguanamina, fenol,
cresol, butilfenol p-terciario, bisfenol A y otros. Los
compuestos de metilol pueden eterificarse eventualmente
con alcoholes. Un producto preferido de este grupo es un
15 producto de reacción de fenol con formaldehído, que con-
tiene adicionalmente grupos de alil éter. En tanto que
estos medios de reticulación no sean solubles en agua,
ventajosamente se enlazan por cuidadosa condensación con
20 el aglutinante preparado según el invento a temperatu-
ras de 50 hasta 120°C. La medida de esta reacción se con-
duce hasta que se presente una perfecta diluibilidad en
agua de la totalidad de la masa de reacción después de
25 neutralización con ácidos orgánicos de bajo peso molecu-
lar.

30 Los átomos de nitrógeno básicos de los sistemas agluti-
nantes según el invento se neutralizan parcial o total-
mente con ácidos orgánicos y/o inorgánicos. El grado de
neutralización depende, en el caso individual, del res-

1 pectivo sistema aglutinante. En general se añade tanto -
ácido que el revestimiento en la forma de elaboración pue-
de diluirse o dispersarse con agua a un valor pH de 4 has-
ta 9, preferentemente de 5 a 7, con agua.

5 La concentración del aglutinante en agua está situada en -
el alcance desde 3 hasta 30% de peso, preferentemente des-
de 5 hasta 15% de peso. La preparación que llega a la ela-
boración, puede contener, al lado de los sistemas agluti-
nantes y de los componentes de reticulación eventualmente
10 empleados, también diferentes materiales aditivos como --
pigmentos, colorantes, cargas, disolventes, aditivos de es-
malte y semejantes.

15 En la deposición, la masa de revestimiento acuosa, conte-
niendo el aglutinante según el invento, se lleva a ponerse
en contacto con un ánodo eléctricamente conductivo y con
un cátodo eléctricamente conductivo, revistiéndose la su-
perficie del cátodo con el revestimiento. Pueden revestir-
se diferentes substratos eléctricamente conductivos, espe-
cialmente substratos metálicos, como acero, aluminio, co-
bre y semejantes, pero también materias plásticas metali-
20 zadas u otras materias, provistas de un revestimiento con-
ductivo.

25 Después de la deposición, el revestimiento eventualmente -
se lava con agua y se endurece a temperatura aumentada. --
Para el endurecimiento se emplean temperaturas de 130 hasta
200°C, preferentemente de 150 a 190°C. El tiempo de endure-
cimiento importó de 5 a 30 minutos, preferentemente de 10
30 a 25 minutos.

1 Los siguientes ejemplos explicarán el invento sin limitarlo.

Preparación de los productos previos.

(a) Productos previos básicos.

5 Componente parcial (A) 1 : 485 gr. de dimetiltereftalato y 555 gr. de neopentilglicol se hicieron reaccionar bajo agitación, lentamente calentándose de 170 hasta 200°C y se hicieron reaccionar durante tanto tiempo hasta que se hubiera separado por destilación la cantidad teórica de metanol. Después de ello se añaden 645 gr. de ácido adípico y se prosigue la reacción a temperaturas de 170 hasta 10 200°C hasta un número de ácido de 131 mg KOH/g. Seguidamente a temperaturas de 150 hasta 160°C se añadieron 15 415 gr. de tris-hidroximetilaminometano, se calentaron a 170 hasta 190°C y se mantuvo esta temperatura hasta que se alcanzó un número de ácido de menos de 1 mg. KOH/g. El producto de reacción se diluyó a 120°C con etilenglicolmonoetileteracetato a un contenido de cuerpos sólidos de 75%. (Número de hidroxilo 224 mg KOH/g, número de ácido 105 mg KOH/g).

20 Componente parcial (A2): 1130 gr. de dimetilaminoetilmetacrilato, 150 gr. de 1,4-butandiolmonoacrilato, 420 gr. de estirolo, 300 gr. de butilacrilato se copolimerizaron 25 en 540 gr. de etilenglicolmonoetiléter, de manera conocida. El producto de reacción tuvo un contenido de cuerpos sólidos de 65%, una viscosidad según Gardner-Holt de T - U y un número de amina de 46 mg. KOH/g.

30

1 Componente parcial (A3): 475 gr. de una resina de epóxido
con un equivalente de epóxido de alrededor de 450 hasta
500 y un alcance de fusión desde 65 hasta 75°C se calen-
5 taron lentamente a 150°C con 105 gr. de dietanolamina. Se
mantuvo a esta temperatura durante 3 horas hasta que el
contenido de grupos libres de epóxido hubiera caído a ce-
ro. Entonces se refrigeró hasta 100°C y se diluyó con
195 gr. de etilenglicolmonoetiléter, a un contenido de
cuerpos sólidos de 75% (número de amina 96 mg. KOH/g).

10 Componente parcial (A4): 500 gr. de aceite de linaza, en
presencia de 5 gr. de una solución de naftenato de cobre
conteniendo 9% de Cu, calculado como metal, se hicieron
reaccionar con 100 gr. de anhídrido de ácido maléico a
15 200°C, hasta que el contenido de anhídrido de ácido ma-
léico libre hubiera caído por debajo de 1%. La viscosi-
dad de una solución de 80 gr. de aducto y 40 gr. de eti-
lenglicolmonoetileteracetato importó aproximadamente 50
segundos (DIN 53 211), el número de ácido 170 mg. KOH/g.

20 A: 150°C se añadieron 130 gr. de dietilaminopropilamina,
en el plazo de 1 hora y el producto previo se mantuvo a
180°C, hasta que reaccionó la totalidad de la amina. Des-
pués de enfriar a 120°C se ajustó, con 180 gr. de etilen-
glicolmonoetiléter, un contenido de cuerpos sólidos de
25 80% (número de amina 80 mg. KOH/g).

Componente parcial (A5): 79 gr. de ácido isononánico,
89 gr. de ácido graso de aceite tálico, 102 gr. de pen-
taeritrita, 45 gr. de trimetilopropano y 120 gr. de
ácido isoftálico se esterificaron a 230°C hasta un nú-

30

1 mero de ácido de menos de 3 mg. KOH/g. El poliéster, con-
teniendo hidroxilo, tuvo un número de viscosidad de lí-
mite de 6 ml/g (medido en dimetilformamida a 20°C) y un
5 número de hidroxilo de 250 mg KOH/g. y se diluyó con 260
gr. de etilenglicolmonoetileteracetato, a un contenido de
cuerpos sólidos de 60%. a 60°C se prepararon 175 gr. de
un producto previo básico de isocianato de 70 gr. de
10 toluilendiisocianato (mezcla de 80% de isómeros 2,4- y
20% de isómeros 2,6 y de 35 gr. de dimetiletanolamina en
solución al 70%, de etilenglicolmonoetileteracetato y se
mantuvo hasta que el contenido en grupos libres de isocia-
natos hubiera caído a cero.

El producto tuvo un número de aminas de 45 mg. KOH/g y un
contenido de cuerpos sólidos de 60%

15 (B) Productos previos ácidos.

Componente parcial (B1) : En 430 gr. de n-butanol se co-
polimerizaron 150 gr. de acrilamida, 100 gr. de ácido
20 acrílico, 410 gr. de isooctiléster de ácido acrílico, ---
340 gr. de estírol, en presencia de 20 gr. de dinitrilo
de ácido ~~α~~isobutírico y 60 gr. de dodecilmercaptano has-
ta que hubiera alcanzado un contenido de cuerpos sólidos
de 70% (número de ácido 78 mg. KOH/g).

25 COMPONENTE parcial (B2) : 32 gr. de ácido isononánico, 4
178 gr. de ácido graso de ricineno, 136 gr. de pentaeritri-
ta y 120 gr. de ácido isoftálico se esterificaron a 230°C -
hasta un número de ácido de menos de 10 mg KOH/ g. y un -
número de viscosidad de límite de 10,2-10,4 ml/g (en dime-
30 tilformamida a 20°C).

1 Después de enfriar a 120°C se añadieron 296 gr. de anhídrido de ácido ftálico y se hizo reaccionar hasta un número de ácido de alrededor de 150 mg KOH/g. Después de
5 enfriado a 100°C se diluyó con 306 gr. de etilenglicolmonoetiléter a 70% de contenido de cuerpos sólidos.
Componente parcial (B3): 400 gr. de un aceite de polibutadieno con un peso molecular de 1400 y una microestructura de 75% de 1,4-cis y alrededor de 25% de proporción de 1,4-trans, después de adición de 4 gr. de una solución de naftenato de cobre con un contenido de metal de
10 9% se hicieron reaccionar con 100 gr. de anhídrido de ácido maléico a 200°C hasta que el contenido de anhídrido libre de ácido maléico hubiese caído por debajo de 1%. La viscosidad de una solución de 72 gr. de aducto y
15 48 gr. de etilenglicolmonoetiléteracetato importó alrededor de 80 segundos (DIN 53 211), el número de ácido 200 mg. KOH/g. Entonces se hizo bajar la temperatura a 120°C y se diluyó con 50 gr. de diacetonalcohol. El aducto a 100°C se hidrolizó, bien sea con agua y trietilamina como catalizador, o se esterificó semilateralmente con metanol. Cuando el número de ácido alcanzó un valor constante, se ajustó con alrededor de 175 gr. de isopropil alcohol el contenido de cuerpos sólidos a 70%. El número
20 de ácido estuvo situado, en el caso del aducto hidrolizado, en alrededor de 180 mg. KOH/g. (B 3A); en el caso del aducto, esterificado semilateralmente, a alrededor de 90 mg KOH/g (B 3B).
25
Componente parcial (B4): 500 gr. de aceite de linaza se
30

1 se hicieron reaccionar totalmente con 100 gr. de anhídri-
do de ácido maléico como en el producto previo (A4). Se-
guidamente se añadieron a una temperatura de 150°C, 65
5 gr. de dietilaminopropilamina en el plazo de media hora
y se hicieron reaccionar a 180°C hasta que se hubiera
reaccionado la totalidad de la amina. Después de enfriar
a 100°C se esterificó con 17 gr. de metanol y 1,5 gr. de
10 trietilamina como catalizador, hasta que se mantuvo cons-
tante el número de ácido y se diluyó con 285 gr. de eti-
lenglicolmonoetiléter, a 70% de contenido de cuerpos só-
lidos. El número de amina y el número de ácido importa-
ron respectivamente 42 mg KOH(g).

Ejemplos 1 - 6: De acuerdo con las indicaciones de la
15 Tabla 1, los productos previos, así como los componentes
de reticulación previstos, se mezclaron o se hicieron
reaccionar parcialmente, en lo que, en el último caso,
la reacción se condujo como máximo hasta una perfecta
diluibilidad en agua. La mezcla aditiva e la reacción
20 del componente de reticulación adicional puede ejecu-
tarse en cualquier orden de sucesión. Todas las indicacio-
nes de cantidades se refieren a resina sólida.

Las abreviaturas tienen los siguientes significados:
25 BF : Productos de condensación (Resol) preparado por
condensación alcalina a partir de 1 mol de bisfenol y 4
moles de formaldehído.

ML : Condensado de melamina-formaldehído, conteni-
30 do 6 moles de grupos de metilol, de los que por lo menos
4 moles están esterificados con n-butanol.

1 PA : Condensado de fenol-formaldehído, portador de grupos de aliléter (peso molecular medio : 193 : viscosidad : 27-58 Poise/25°C; número de yodo : 150 - 170; número de hidróxilo : 480-550 mg KOH/g).

5 Ejemplo 7: 500 gr. de poliaceite de polibutadieno, con un peso molecular de alrededor de 1400 y una microestructura de alrededor de 75% de proporción de 1,4-cis y alrededor de 25% de 1,4 trans, se hicieron reaccionar en presencia de 5 gr. de una solución de naftenato de cobre (9% de Cu) con 100 gr. de anhídrido de ácido maléico a 10 200°C, hasta que el contenido de anhídrido libre de ácido maléico hubiera caído por debajo de 1%. La viscosidad de una solución de 80 gr. de aducto y 40 gr. de etilenglicolmonoetileteracetato importó alrededor de 60 segundos (DIN 53 211), el número de ácido 170 mg KOH/g. A 15 150°C se añadieron 104 gr. de dietilaminopropilamina, en el plazo de media hora y se prosiguió la reacción a 180 °C hasta que la totalidad de la amina hubiera reaccionado. Después de enfriar a 100°C, se esterificó con 7 gr. 20 de metanol y 1 gr. de trietilamina, como catalizador, hasta que el número de ácido permaneció constante, y se diluyó con 295 gr. de etilenglicolmonetiléter a 70% de contenido de cuerpos sólidos. El número de amina importó 25 alrededor de 64 mg KOH/g. El número de ácido, 16 mg. KOH/g.

30 A 80°C se añadieron 67 gr. de resina de fenol-formaldehído con grupos de aliléter (PA) y se condensaron adosadamente hasta que una prueba, neutralizada con ácido

acético, fue claramente diluible en agua. Con 33 gr. de etilenglicolmonoetiléter se ajustó un contenido de cuerpos sólidos de 70% (proporción de base-ácido 80 : 20 mg KOH/g).

Ejemplo 8: En una mezcla de 500 gr. de etilenglicolmonoetiléter y 500 gr. de n-butanol, se copolimerizaron 238 gr. de dimetilaminoetilmetacrilato, 12 gr. de ácido acrílico, 410 gr. de isooctiléster de ácido acrílico, 340 gr. de estírol, en presencia de 20 gr. de dinitrilo de ácido azoisobutírico y 60 gr. de dodecilmercaptano, a 80°C, hasta que el contenido de cuerpos sólidos hubiera alcanzado un valor de 50%. El número de amina del copolimerizado estuvo situado alrededor de 85 mg KOH/g., el número de ácido, a 9,5 mg. KOH/g (proporción de base-ácido 90 : 10 mg KOH/g.).

TABLA 1

Componentes parciales	(g)	Componentes de reticulación (g)			Condiciones de reacción h / °C	Proporción Número Amino Acido
		BP	ML	PA		
1	800 A 1 100 B3A				3/ 120	84 : 16
2	800 A 2 200 B 1				1/ 80	70 : 30
3	900 A 3 100 B 2			250	1/ 20	85 : 15
4	850 A 3 150 B 4			430	1/ 60	93 : 7
5	800 A 4 200 B3B				1/ 20	78 : 22
6	925 A 5 75 B 2	111			3/ 80	79 : 21

1 Ejemplo 9: 220 gr. de un copolimerizado de estiroil y
alil alcohol con un peso molecular medio de 1150 y un
número de hidroxilo de 250 mg. KOH/g. se esterificaron
5 con 280 gr. de ácido graso de aceite tállico a 240°C has-
ta un número de ácido inferior a 10 mg KOH/g. Seguida-
mente se añadieron a 200°C, 100 gr. de anhídrido de áci-
do maléico y se hicieron reaccionar a temperaturas de
200 hasta 220°C, hasta que el contenido es anhídrido de
10 ácido maléico libre hubiera caído a cero. A 150°C segui-
damente se añadieron 91 gr. de dietilaminopropilamina y
se hicieron reaccionar a 180°C hasta la reacción comple-
ta de la amina. Se refrigeró a 120°C y se añadieron 66
gr. de diacetón alcohol. A 100°C se esterificaron semi-
15 lateralmente los restantes grupos de anhídrido con 25 gr
de metanol y 3 gr. de trietilamina como catalizador y
con 386 gr. de etilenglicolmonoetiléter se ajustó un con-
tenido de cuerpos sólidos de 60%. El número de amina
importó alrededor de 57 mg KOH/g., el número de ácido,
20 24 mg KOH/g. Después de enfriar a 50°C se añadieron 285
gr. de una resina de melamina-formaldehido, eterificada
con n-butanol, hasta alrededor de 70% (al 60% en n-bu-
tanol) y se revolviéron dentro bien (proporción de base-
ácido 70 : 30 mg. KOH/g).

25 Ensayo de los aglutinantes.

De los aglutinantes arriba indicados, en cada caso, -
pruebas de 100 gr. de resina sólida se mezclaron con la
cantidad correspondiente de ácido y, con agitación, se
completaron, con agua desionizada, a 1000 gr. De las
30

1	<p>soluciones al 10% se depositaron revestimientos mediante corriente continua sobre chapas de acero, que estuvieron conectadas como cátodo. 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 capa de las películas estufadas importó de 13 a 17 μm. En la tabla 2 se resumieron los resultados.</p>
5	<p>1) Cantidad de ácido en g por 100 g. de resina sólida.</p>
10	<p>2) E : Acido acético (al 80% acuoso), M : Acido láctico (acuoso al 80%).</p>
15	<p>3) Medido en solución acuosa al 10%.</p>
20	<p>4) Dureza de péndulo según König DIN 53 157 (segundos)</p>
25	<p>5) Embutición según Erichsen DIN 53 156 (mm.)</p>
30	<p>6) Indicación de las horas hasta que fue visible formación de óxido o de burbujas, en almacenaje en agua/40°C.</p>
	<p>7) Ensayo de resistencia a la niebla salina ASTM B-117-64 : 2 mm. de ataque en corte cruzado después del número de horas indicado.</p>
	<p>Para este ensayo se revistieron chapas de acero, limpiadas, no tratadas previamente, con aglutinante pigmentado que, referido a 100 partes de peso de cuerpos sólidos de resina, contenía 20 partes de peso de pigmento de silicato de aluminio y 2 partes de peso de hollín.</p>

Ejem- plos.	Neutralización			Beschichtung		Prüfung		
	Canti- dad 1)	Tipo 2)	pH 3)	Voltios	Endu- reci- miento min/°C.	Dureza 4)	Embu- ti- ción 5) 6)	Resis- tencia 7)
1	11,4	M	6,5	150	30/180	160	7,9 320	120
2	7,4	M	5,5	180	30/170	165	7,1 360	240
3	7,4	E	6,0	200	25/160	185	8,0 480	360
4	6,6	E	6,1	250	30/170	180	8,5 360	240
5	6,8	E	6,0	230	20/180	175	7,9 480	360
6	7,5	M	5,6	180	30/160	160	8,4 320	120
7	6,2	E	6,2	180	30/160	160	7,1 360	240
8	8,0	E	6,3	160	20/200	160	7,1 360	120
9	8,3	M	5,8	180	30/170	160	7,5 360	240

La presente patente de invención recaerá sobre las si-
guientes reivindicaciones.

o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o

o-o-o-o-o-o

o

1
5
10
15
20
25
30

REIVINDICACIONES
=====

1.- Procedimiento para la obtención de revestimientos catódicamente depositables, diluibles con agua, en base de sistemas aglutinantes, presentando agrupaciones de nitrógeno básicas conteniendo eventualmente pigmentos, colorantes, cargas, disolventes, medios auxiliares de esmalte y componentes de reticulación adicionales, caracterizado porque se preparan los sistemas aglutinantes básicos por combinación a temperaturas de 20-200°C, preferentemente a un máximo de 100°C en presencia de disolventes orgánicos tolerantes de agua de (A) un componente básico macromolecular, que presenta un número de amina entre 30 y 150 mg KOH/g, así como eventualmente grupos ácidos correspondiendo a un número de ácido entre 10 y 80 mg KOH/g y (B) un componente ácido macromolecular, que presenta un número de ácido entre 30 y 200 mg /KOH/g, así como eventualmente un número de amina entre 10 y 50 mg KOH/g así como eventualmente otros grupos funcionales, en una proporción que, para el sistema aglutinante, da por resultado una proporción entre número de amina y número de ácido, en mg KOH/g, entre 97:3 y 65:35 y se transforma el sistema por reacción parcial o total de las agrupaciones básicas con ácidos inorgánicos u orgánicos a una forma soluble en agua.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque un componente (A), cuyo número de amina, respectivamente número de ácido, se encuentra en la proporción indicada en la reivindicación 1, sin combinación con un componente (B), por reacción parcial o total de las agrupaciones básicas, con ácidos inorgánicos u orgánicos, se transforma

✍

1
5
10
15
20
25
30

a una forma soluble en agua.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la reacción con el ácido inorgánico u orgánico se efectúa en un alcance tal que una solución acuosa - al 10% del aglutinante presente un valor pH de 5 hasta 7.

4.- " Procedimiento para la obtención de revestimientos catódicamente depositables".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva la cual consta de 23 hojas escritas y foliadas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 17 de Febrero de 1978

CARLOS ROEB
P. P.
[Handwritten signature]
Féx Pedro Matamoros

~~X~~