

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	(10) Ai
(21)	471.133	
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	26.6.78	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
26849/77	27.6.77	G. Bretaña

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	

(54) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA APLICAR UN REVESTIMIENTO PROTECTOR DE UN MATERIAL POLIMERO A UN SUSTRATO METALICO"

(71) SOLICITANTE (S)

POLYMER INVESTMENTS N.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Curacao, Antillas Holandesas

(72) INVENTOR (ES)

Cedric Lee y Martin E. Burrage

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 69.437)

IFG

Esta invención se refiere a un procedimiento para aplicar un revestimiento protector de un material polímero a un sustrato metálico utilizando una composición polímera acuosa diluible con agua, adecuada para uso como un material de revestimiento electrodepositable catódicamente sobre sustratos metálicos.

La aplicación de revestimientos protectores de polímeros a superficies conductoras de la electricidad por la electrodeposición sobre ellas de materiales polímeros orgánicos es de importancia industrial reconocida. En los años recientes se ha demostrado que muchos de los defectos de los procedimientos anteriores de electrodeposición anódica se evitan cuando el artículo metálico a revestir se utiliza como cátodo más bien que como ánodo, estando el artículo a revestir sumergido en un baño acuoso que contiene un derivado ionizado del material polímero a depositar.

Con objeto de que sea comercialmente aceptable, una composición polímera para uso en procedimientos de electrodeposición catódica tiene que ser capaz de formar una solución o dispersión acuosa estable que posea suficiente concentración con respecto al polímero y que exhiba suficiente conductividad eléctrica para ser capaz de depositar una película de material polímero sobre un sustrato metálico, cuando se hace pasar una corriente eléctrica a través de la solución o dispersión acuosa, utilizando el sustrato como cátodo. Adicionalmente, la composición polímera electrodepositada debe poseer propiedades satisfactorias de formación de película y no ha de presentar tendencia a correrse, o a

1 caer, en las superficies verticales cuando el objeto se re-
tira del baño de electrodeposición, y a ser desplazada cuan-
do el objeto se enjuaga antes de las etapas ulteriores en
el procedimiento de revestimiento. La película depositada
5 tiene que exhibir una adhesión satisfactoria al sustrato me-
tálico antes del secado, después del secado y después de
cualquier reticulación de la película depositada. El reves-
timiento secado y reticulado debería, deseablemente, ser
limpio, duradero y resistente a la corrosión, y debería ex-
10 hibir una adhesión satisfactoria a cualquier revestimiento
subsiguiente.

Un requisito adicional de la solución o dispersión
polímera acuosa es la propiedad de un poder cubriente satis-
factorio, es decir, la capacidad de la solución o disper-
15 sión para depositar sobre el sustrato un revestimiento de
espesor uniforme, aun en aquellas áreas del sustrato que es-
tán alejadas de o físicamente apantalladas de un contraelec-
trodo. Para muchos fines, por ejemplo, para recubrimientos
de imprimación para carrocerías de automóvil, es esencial
20 un alto grado de tenacidad, combinado con cierto grado de
flexibilidad.

Es sabido que ciertas resinas denominadas epoxídi-
cas de peso molecular bajo, bien conocidas en la técnica an-
terior, por ejemplo, los productos de reacción de la epi-
25 clorhidrina con compuestos alfa,omega-dihidroxiados, o los
polímeros y copolímeros de peso molecular bajo derivados de
epoxi-alcohol-acrilatos o metacrilatos, después de modifica-
ción por reacción con ciertos ésteres de boro o con aminas,
exhiben muchas de las propiedades deseables antes citadas
requeridas para las composiciones polímeras electrodeposita-
30

1 -bles catódicamente. Puede suceder que el grado necesario de
capacidad de duración o resistencia al rayado, después de
la reticulación con objeto de formar el revestimiento pro-
5 -tector, no pueda conseguirse con el acompañamiento de un
grado suficiente de flexibilidad y/o resistencia a la corro-
sión. Es necesario también que tal producto, después de la
modificación y mezcla con agua para formar una solución o
dispersión acuosa, contenga grupos epóxido u otros grupos
10 -funcionales reactivos libres que sean capaces de participa-
ción en reacciones de reticulación durante el procedimiento
de revestimiento en una etapa subsiguiente a la electrodepo-
sición. Estos grupos reactivos requeridos para la reticula-
ción, o sus precursores, se introducen durante la primera
15 -etapa de síntesis del polímero de peso molecular bajo, y
son muy reactivos. El objetivo de tal modificación del polí-
mero a fin de promover la solubilidad en agua de tal modo
que sea electrodepositable catódicamente, y proporcionar
adicionalmente la presencia de grupos funcionales reactivos
a fin de favorecer la reticulación después de la etapa de
20 -electrodeposición sobre los sustratos metálicos, es difícil
de conseguir sin incurrir al menos en el riesgo de reticula-
ción del polímero en alguna etapa antes de la electrodeposi-
ción. Un tal resultado es altamente indeseable en el senti-
do de que puede producirse una gelificación prematura, lo
25 -que conduciría a un producto difícil o imposible de disol-
ver o dispersar en agua.

Puede ser necesario también proporcionar uno o
más agentes específicos que sean correactivos con los gru-
pos reactivos de la resina de peso molecular bajo, a fin de
proporcionar y/o con objeto de promover la reticulación, y

1 conseguir una combinación aceptable de propiedades del recu-
brimiento protector final. Estos agentes adicionales tienen
que introducirse en y dispersarse en la composición acuosa.

5 Un inconveniente adicional que va unido al uso de
tales composiciones de la técnica anterior es que los mate-
riales de partida necesarios para la síntesis de las resi-
nas de peso molecular bajo son con frecuencia relativamente
costosos.

10 La técnica anterior describe procedimientos para
revestimiento de artículos conductores de la electricidad
por los cuales el artículo se utiliza como cátodo en un baño
acuoso que contiene una resina básica que está neutralizada
al menos parcialmente con una sustancia ácida tal como un
15 ácido carboxílico orgánico, donde se sugiere que la resina
básica puede derivarse, entre otras cosas, de polibutadieno
epoxidado. Sin embargo, no siempre se especifica que el po-
libutadieno epoxidado deba ser una sustancia líquida, y en
los casos en que se sugiere que se utilicen polibutadienos
de peso molecular bajo que son probablemente polibutadienos
20 líquidos, el peso molecular recomendado del polímero es tan
bajo que probablemente se presentarían dificultades durante
la electrodeposición, tales como un poder cubriente inefi-
ciente y/o un corrimiento hacia abajo del revestimiento so-
bre las superficies verticales. Además, las condiciones pa-
25 ra la conversión del polibutadieno epoxidado en resinas bá-
sicas electrodepositables catódicamente se especifican rara
vez y, como se mostrará más adelante en esta memoria, exis-
ten posibilidades, por una parte, de una reacción inadecua-
da del epóxido de polibutadieno con aminas orgánicas para
30 formar eficientemente resinas electrodepositables catódica-

1 mente, o por otra parte, de dar lugar a gelificación duran-
te dicha reacción. (Patente de EE.UU. nº 3.716.402 y paten-
te británica 1.407.410).

5 Se ha descubierto ahora que se pueden formar com-
posiciones polímeras acuosas altamente adecuadas para uso en
procedimientos de revestimiento por electrodeposición catódica
a partir de ciertas resinas derivadas de polidienos líquidos,
y que pueden proporcionarse composiciones polímeras lí-
quidas no gelificadas que forman soluciones o dispersiones
10 acuosas estables, y que pueden depositarse eléctricamente
con eficiencia sobre un sustrato metálico catódico, y que se
reticulan fácilmente, utilizando materiales de partida rela-
tivamente económicos y procedimientos relativamente sencil-
los y controlables.

15 De acuerdo con un aspecto de la presente inven-
ción, se proporciona un método de preparación de una compo-
sición polímera acuosa diluible con agua para uso como un
material de revestimiento catódico, que comprende las eta-
pas de epoxidar parcialmente un polidieno líquido seleccio-
20 nado del grupo constituido por homopolímeros de un dieno
conjugado 1,4 y copolímeros que comprenden una proporción
principal en peso de un dieno conjugado 1,4 y una proporción
menor en peso de un monómero copolimerizable con él, tenien-
do el polidieno líquido un peso molecular tal que una capa
25 depositada catódicamente de la composición no tenderá sus-
tancialmente a correrse en una superficie vertical, someter
a aminación el polidieno epoxidado a una temperatura de al
menos 120°C con al menos una amina que contiene no más que
un grupo amino primario para proporcionar un polímero epoxi-
30 dado aminado líquido sin galificar que contiene al menos un

1 miliequivalente de grupos amino combinados por gramo de di-
cho polímero derivado líquido, y después de ello neutrali-
zar al menos parcialmente el material polímero aminado con
ácido para producir un material diluible con agua que con-
5 tiene insaturación residual en la cadena de polímero.

De acuerdo con un aspecto adicional de la presen-
te invención, se proporciona un procedimiento para aplicar
un revestimiento protector de un material polímero a un sus-
trato metálico, que comprende las etapas de conectar el sus-
trato como cátodo mientras que está sumergido en un baño de
10 una composición polímera acuosa, conectar un ánodo como con-
traelectrodo en dicho baño, hacer pasar una corriente eléc-
trica entre dichos ánodo y cátodo para electrodepositar de
este modo el material polímero sobre dicho sustrato, com-
15 prendiendo dicha composición polímera una composición dilui-
ble en agua obtenida por las etapas de epoxidar parcialmen-
te un polidieno líquido seleccionado del grupo constituido
por homopolímeros de un dieno conjugado 1,4 y copolímeros
que comprenden una proporción principal en peso de un dieno
20 conjugado 1,4 y una proporción menor de un monómero copoli-
merizable con él, teniendo el polidieno líquido un peso mo-
lecular tal que la capa depositada catódicamente de material
polímero no tienda sustancialmente a correrse de una super-
ficie vertical, someter a aminación el polidieno epoxidado
25 a una temperatura de al menos 120°C con al menos una amina
que contiene no más que un grupo amino primario para propor-
cionar un polímero epoxidado aminado líquido sin gelificar
que contiene al menos un miliequivalente de grupos amino
combinados por gramo de dicho polímero aminado líquido, y
30 después de ello neutralizar al menos parcialmente el mate-

1 rial polímero aminado con ácido para producir un material
diluible con agua que contiene insaturación residual en la
cadena del polímero, y someter el material polímero electro
depositado a reticulación oxidante por reacción de la insa-
5 turación residual en la cadena del polímero con el oxígeno
atmosférico a temperatura elevada.

Aspectos adicionales de la presente invención pro-
porcionan la composición acuosa diluible con agua preparada
por el método arriba indicado y un sustrato metálico reves-
10 tido por el procedimiento arriba indicado.

Los polidienos líquidos utilizados como materia-
les de partida para la fabricación del material de revesti-
miento electrodepositable catódicamente por el presente mé-
todo y para uso en el procedimiento de electrodeposición ca-
15 tódica comprenden los homopolímeros de dienos conjugados
1,4, y los copolímeros líquidos de uno o más dienos conjuga-
dos 1,4 con uno o más de otros monómeros copolimerizables
etilénicamente insaturados, tales que el copolímero tiene
una composición constituida por al menos 50% en peso de uni-
20 dades copolimerizadas derivadas de uno o más dienos conjuga-
dos, preparándose dichos homopolímeros o copolímeros de dia-
nos conjugados 1,4 por cualquier técnica de polimerización
conocida per se que dé como resultado la formación de polí-
meros o copolímeros líquidos.

25 Los dienos que pueden convertirse en productos po-
límeros líquidos son bien conocidos. Son ejemplos butadie-
no-1,4 y 2-metil-1,4-butadieno, siendo preferido el butadie-
no. Análogamente, los monómeros etilénicamente insaturados
copolimerizables con dienos conjugados 1,4 para formar copo-
límeros líquidos son bien conocidos y numerosos. Son ejem-

1 plos estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo y metacri-
lato de metilo, siendo preferido el estireno.

5 El peso molecular del polímero o copolímero líqui-
do de dieno conjugado 1,4 no debe ser demasiado bajo. Se ha
encontrado que si este valor es excesivamente bajo, enton-
ces el poder cubriente del baño de electro-revestimiento ca-
tódico es deficiente, y, lo que es igualmente grave, el re-
vestimiento recién depositado tiende a correrse en las su-
perficiees verticales. El peso molecular mínimo del polímero
10 o copolímero de dieno líquido, para superar estos y otros
inconvenientes, estará determinado en cierta extensión por
factores tales como la constitución en el caso de un copolí-
mero, la microestructura de los restos de dieno copolimeriza-
dos, etc., pero un mínimo aproximado en el caso de un homo-
15 polímero de polibutadieno líquido es 1.500, expresado como
un valor medio numérico, y no menor que aproximadamente 1.000
en el caso de un copolímero butadieno/estireno que contenga
aproximadamente 50% en peso de unidades de butadieno copoli-
merizadas.

20 Un material de partida preferido es un homopolíme-
ro de polibutadieno líquido que tiene un peso molecular me-
dio numérico de aproximadamente 2.000.

25 En la primera etapa del presente método para la
preparación de una composición de revestimiento electrodepo-
sitable catódicamente, los enlaces carbono-carbono insatura-
dos del polímero o copolímero de dieno líquido se someten a
epoxidación por métodos bien conocidos, por ejemplo por tra-
tamiento con un peroxiácido, tal como ácido peracético. El
grado de epoxidación, esto es, la proporción de enlaces do-
bles presentes que se hacen reaccionar de tal modo a fin de

1 participar en la formación de un anillo de oxirano, es con-
venientemente tal que el polidieno líquido epoxidado contie-
ne de 2% a 10% en peso de oxígeno epoxidado expresado como
proporción del peso total del polímero, y preferiblemente,
5 de 3,5% a 8% en peso. El grado de epoxidación dependerá
principalmente del grado de aminación requerido, es decir,
de la proporción de grupos amino combinados en el polidieno
epoxidado aminado, lo cual dependerá a su vez de cierto nú-
mero de factores, principalmente del grado de sensibilidad
10 al agua requerido en el polidieno líquido epoxidado y amina-
do.

En cualquier caso, el polímero o copolímero de
dieno líquido epoxidado debe contener suficiente insatura-
ción olefínica en las macromoléculas para hacer que la resi-
15 na electrodepositada catódicamente sea reticulable en un
producto sólido por reticulación oxidante. Como guía aproxi-
mada para el grado mínimo de epoxidación necesario, será su-
ficiente proporcionar un miliequivalente de grupos amino
combinados por gramo de polímero o copolímero epoxidado y
20 aminado para hacer usualmente que el polímero sea al menos
dispersable con agua después de la neutralización, pero ma-
yores proporciones de grupos amino no se excluyen, como se
describe más adelante en esta memoria.

La proporción precisa de grupos amino combinados
25 requeridos para conferir solubilidad real en agua al políme-
ro después de la neutralización de los grupos amino depende
de varios factores, entre los que se incluye la basicidad
del grupo o grupos amino particulares, el peso molecular y
la constitución del polidieno o copolímero de dienos líqui-
do, su microestructura, la naturaleza y concentración de

1 -contra-iones, la naturaleza y proporción de codisolventes
con el agua, etc.

5 Como guía adicional para el grado de epoxidación
requerido, se ha encontrado que es ventajoso que el polidie
no epoxidado aminado contenga algunos grupos epóxido sin
reaccionar, es decir grupos que no hayan reaccionado con la
amina o aminas, por razones que se verán más adelante.

10 La aminación procede por la reacción de apertura
de anillo de un grupo amino primario o secundario con un
grupo epoxídico en el polímero o copolímero para formar un
amino-alcohol. Los grupos epóxido de los polidienos líqui-
dos epoxidados tienen una reactividad relativamente baja
comparados con los de los copolímeros derivados de epiclora-
hidrina o de acrilatos y metacrilatos de glicidilo.

15 La reacción puede llevarse a cabo por calentamien-
to del polímero epoxidado con una o más aminas, dependiendo
la temperatura óptima superior a 120°C de la amina utiliza-
da y de cualquier catalizador que pueda utilizarse. La reac-
ción se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente
20 que sea inerte en la reacción, en caso de que sea deseable
esto. Se prefiere utilizar una mono- o poli-amina de alto
punto de ebullición, tal como una que tenga un punto de ebu-
llición superior a 120°C, como la amina para la etapa de
aminación, pero pueden emplearse aminas que hiervan a tempe-
25 ratura más baja, llevando a cabo la reacción en recipientes
cerrados bajo presiones autógenas.

30 Por razones comerciales así como por razones téc-
nicas, tales como la necesidad de evitar la gelificación
por reacciones secundarias indeseables durante la etapa de
aminación, es deseable completar la reacción de aminación

1 dentro de un período de tiempo razonablemente corto, por
ejemplo, aproximadamente 6 horas. Tal resultado puede conse-
guirse operando en condiciones de reacción que aseguren que
5 esté presente un exceso de grupos epóxido con relación a
los grupos amino reactivos, y calentando a reflujo la mezcla
de reacción con una amina que hierva a temperatura elevada,
a una temperatura de (por ejemplo) 160 a 180°C, dependiendo
también la temperatura y el tiempo exactos requeridos de la
naturaleza y concentración de la amina, la proporción rela-
10 tiva de grupos epóxido, la naturaleza del catalizador, etc.
Debe observarse que, debido a la velocidad de reacción rela-
tivamente perezosa del epóxido de polidieno con las aminas
primarias y secundarias, aun en presencia de catalizador y
en presencia de proporciones estequiométricas de grupos ami-
15 no reactivos con relación a los grupos epóxido, generalmen-
te es deseable terminar esta etapa antes que haya reacciona-
do la totalidad de los grupos epóxido, a fin de reducir el
riesgo de una gelificación prematura. En cualquier caso,
con objeto de acortar el período de reacción, generalmente
20 es necesario terminar la etapa de aminación antes que haya
reaccionado la totalidad de los grupos epóxido disponibles
con los grupos amino primarios o secundarios.

Menos deseablemente, puede conseguirse una reac-
ción más rápida mediante el uso de una proporción de amina
25 en exceso de la calculada como estequiométricamente equiva-
lente a la proporción de grupos epóxido presentes, en cuyo
caso cualquier amina que no haya reaccionado tiene que sepa-
rarse después de haberse completado la reacción de amina-
ción.

Quando se opera en las condiciones preferidas,

1 -usualmente es también un procedimiento preferido el llevar
a cabo la reacción del polibutadieno epoxidado con una ami-
na, o aminas en presencia de uno o más catalizadores de aper-
tura de anillos para la reacción, incluyendo los catalizado-
5 res adecuados compuestos que contienen grupos hidroxilo tales
como etanodiol o un fenol, siendo preferido un fenol.

10 Sin embargo, debe apreciarse también sobre la base
de la descripción anterior que la etapa de aminación puede
llevarse a cabo en ausencia de un catalizador de apertura
de anillo, por ajuste de las condiciones de reacción por
los medios indicados. Además, si la amina contiene un grupo
hidroxilo, tal como sucede en el caso de la etanolamina o en
cualquier otra alcanolamina, la reacción transcurre fácilmen-
te debido a la presencia del efecto catalítico del grupo hi-
droxilo existente en la amina propiamente dicha.

15 Es sorprendente el hecho de que los polidienos
epoxidados, por ejemplo el polibutadieno epoxidado, son ca-
paces de reaccionar con una gran diversidad de aminas para
formar materiales electrodepositables catódicamente, sin
20 causar gelificación. Tales aminas incluyen monoaminas prima-
rias, monoaminas secundarias y poliaminas que contienen un
grupo amino primario. Aunque las poliaminas que contienen
más de un grupo amino primario causan efectivamente gelifi-
cación, pueden utilizarse poliaminas que contienen más de
25 un grupo amino secundario, aun cuando esté presente también
un grupo amino primario. Adicionalmente, aunque pueden uti-
lizarse alcanolaminas, como se ha indicado previamente, es-
tas aminas se emplean preferiblemente en conjunción con una
o más aminas que no contienen grupos hidroxilo, ya que en
30 caso contrario aquéllas pueden dar lugar a productos de reac-

1 ción que tienen una viscosidad excesiva. Se prefiere utilizar
2 aminas alifáticas a fin de conseguir una basicidad sufi-
3 ciente, y por la misma razón utilizar poliaminas en lugar
4 de monoaminas. Poliaminas preferidas son las que contienen
5 un grupo amino primario y al menos un grupo amino terciario.

6 Como se ha indicado previamente, aproximadamente
7 un miliequivalente de grupos amino combinados totales por
8 gramo de polímero o copolímero epoxidado aminado es usual-
9 mente suficiente para conferir al menos dispersabilidad en
10 agua, después de la neutralización. Cuanto mayor sea el pe-
11 so molecular del polidieno líquido, tanto mayor será la pro-
12 porción de amina combinada para conferir verdadera solubili-
13 dad en agua. Así, un intervalo amplio preferido de conteni-
14 dos de amina es de 1,5 a 2,5 miliequivalentes por gramo de
15 polidieno epoxidado aminado. Son indeseables proporciones
16 excesivas de amina combinada, por el hecho de que dan lugar
17 a un comportamiento inferior de electrodeposición.

18 Como se ha indicado arriba, un grupo preferido de
19 aminas comprende las aminas primarias - terciarias. Estas
20 reacciones con gran rapidez debido a la presencia del grupo
21 amino primario reactivo, siendo el grupo amino terciario re-
22 lativamente no reactivo en las condiciones implicadas en la
23 aminación, pero siendo útil para conferir facilidad de diso-
24 lución o de dispersión en agua o la sal del producto de reac-
25 ción. De este modo se hace posible el uso de una menor pro-
26 porción de grupos epoxi cuando se trabaja con tales poliami-
27 nas que la que sería esencial en caso contrario por razones
28 de solubilidad o dispersabilidad en agua.

29 Un ejemplo de tal amina primaria-terciaria es la

1 4-(3-aminopropil)morfolina, la cual, además de las ventajas
arriba enumeradas, posee la ventaja adicional de conferir
una resistencia excelente a la corrosión a los sustratos me-
tálicos electro-revestidos catódicamente.

5 El polidieno epoxidado aminado resultante es un
polímero líquido no gelificado. La reacción ulterior de los
grupos amino durante la aminación, tal como la que conduci-
ría a un polímero reticulado, puede evitarse por selección
apropiada de la amina o aminas como se ha indicado previa-
10 mente, por el uso de catalizadores para la reacción de ami-
nación y por ajuste de las condiciones empleadas para la
reacción con el polibutadieno epoxidado. Adicionalmente,
las condiciones de reacción se regulan preferiblemente de
tal modo, como se acaba de indicar, que cualesquiera grupos
15 amino terciarios existentes en el polímero aminado no reac-
cionen ulteriormente con los grupos epóxido contenidos en
el polímero para dar grupos amino cuaternarios.

Como se ha establecido anteriormente, la reticula-
ción sobre un sustrato metálico de una película del políme-
20 ro depositado catódicamente puede conseguirse fácilmente
por medio de una reacción de oxidación convencional de los
enlaces dobles carbono-carbono residuales con el oxígeno at-
mosférico, y la reticulación se produce predominantemente a
través de este mecanismo en la realización del método pre-
25 sente. Sin embargo, no se excluye necesariamente la provi-
sión en el baño de electro-revestimiento de una o más sus-
tancias que co-depositan sobre el cátodo de sustrato metáli-
co junto con el polibutadieno líquido epoxidado aminado y
que son correactivas con aquél en las condiciones utiliza-
das para la reticulación oxidante, a fin de proporcionar un

1 mecanismo de reticulación auxiliar.

5 El polibutadieno líquido apoxidado aminado resultante se neutraliza luego total o parcialmente con uno o más ácidos, y se mezcla con agua para dar un líquido acuoso que puede ser una solución transparente, una emulsión o una dispersión dependiendo de los factores ya discutidos que incluyen la proporción de grupos amino introducidos y de la extensión de la neutralización. Esta etapa es convencional, y los ácidos empleados pueden ser los utilizados convencionalmente en los baños de electrodeposición catódica. Aquéllos son preferiblemente, pero no necesariamente, ácidos orgánicos, tales como los ácidos acético, láctico y fórmico.

10 En la preparación de materiales de electro-revestimiento, la presencia de pigmentos u otros aditivos convencionales en la técnica del revestimiento por electrodeposición puede ser necesaria. Tales aditivos pueden incorporarse convenientemente en el polímero aminado antes de la adición del agua.

15 La invención se ilustrará a continuación por los ejemplos que siguen, de los cuales los ejemplos I a IV están de acuerdo con la invención y el ejemplo V es comparativo.

EJEMPLO I

20 Cuatrocientos gramos de un polibutadieno líquido, que tenía un peso molecular medio numérico de 2.600, comercialmente asequible como "Lithene" PH ("Lithene" es una marca comercial registrada), que se había epoxidado de modo que contenía 4,5% en peso de oxígeno epoxídico, se mezclaron a la temperatura ambiente con 51 g de 4-(3-aminopropil)-morfolina, 5 g de fenol, y 80 g de 2-n-butoxietanol. La mez

1 -cla se agitó y se calentó a una temperatura de 175°C duran-
te seis horas y se dejó enfriar después. Ochenta y siete
gramos de la resina enfriada se mezclaron concienzudamente
con 3,75 g de ácido láctico y 1.500 g de agua destilada pa-
5 ra dar una solución acuosa de la resina.

Con objeto de demostrar la aptitud de este mate-
rial para el revestimiento por electrodeposición, la solu-
ción acuosa se puso en una célula electrolítica que tenía
placas de acero fosfatado rectangulares como electrodos. El
10 diseño de la célula era tal que los electrodos se mantenían
paralelos y mirándose entre sí a una distancia de 5 cm uno
del otro. Se aplicó una tensión de 100 voltios a través de
las placas durante 2 minutos. Se sacaron los electrodos de
la célula y se encontró que la resina se había electrodepo-
15 sitado sobre el cátodo. Se enjuagó el cátodo con agua, y la
película depositada se curó por calentamiento de la placa
revestida mantenida verticalmente en una estufa a 180°C du-
rante 30 minutos. La placa exhibía un revestimiento duro y
uniforme, que tenía un espesor medio de 25,4 micras y una
20 dureza de lápiz de 3H. La película depositada mostró un po-
der cubriente satisfactorio de 9 cm sobre 16 cm de placa su-
mergida apantallada, siendo esta medida del poder cubriente
dependiente de la construcción de la célula. La película de-
positada exhibió una protección satisfactoria contra la co-
25 rrosión en el ensayo de corrosión de la ASTM.

EJEMPLO II

Cien gramos de un polibutadieno líquido, que te-
nía un peso molecular medio numérico de 5.000, comercialmen-
te asequible como "Lithene" N4-5000, que se había epoxidado
de modo que contenía 5,2% en peso de oxígeno epoxídico, se

1 mezclaron a la temperatura ambiente con 17,6 g de dietanola
mina y 1,25 g de fenol. La mezcla se agitó y se calentó a
una temperatura de 175°C durante 6 horas, y se dejó enfriar
después. Setenta y cinco gramos de la resina enfriada, que
5 era considerablemente más espesa que el producto de reacción
del ejemplo I, se mezclaron concienzudamente con 3,75 g de
ácido láctico y 1.500 g de agua destilada para dar una solu
ción de la resina.

Se utilizó la solución de la resina para dar un
10 revestimiento de la manera descrita en el ejemplo I.

EJEMPLO III

Cuatrocientos gramos de un polibutadieno líquido
comercialmente asequible como "Lithene" PH, que se había
epoxidado de tal modo que contenía 4,5% en peso de oxígeno
15 epoxidico, se mezclaron a la temperatura ambiente con 51 g
de 4-(3-aminopropil)morfolina, 5 g de fenol, y 80 g de 2-n-
-butoxietanol. La mezcla se agitó y se calentó a una tempe-
ratura de 175°C durante 3 horas, después de lo cual se aña-
dieron 5,04 g de diciandiamida. La mezcla se calentó con
20 agitación durante 2 horas adicionales a 175°C y luego se de-
jó enfriar. Ochenta y siete gramos de la resina enfriada se
mezclaron concienzudamente con 3,25 g de ácido láctico y
1.500 g de agua destilada para dar una solución acuosa de
la resina.

25 Se obtuvo un electrodepósito por el método descri-
to en el ejemplo I.

EJEMPLO IV

Cuatrocientos gramos de un polibutadieno líquido
comercialmente asequible como "Lithene" PH, que se había
epoxidado de tal modo que contenía 4,5% en peso de oxígeno

1 epoxídico, se mezclaron a la temperatura ambiente con 51 g
de 4-(3-aminopropil)-morfolina, 6,5 g de p-aminofenol, y 80
g de 2-n-butoxietanol. La mezcla se agitó y se calentó a
una temperatura de 175°C durante 6 horas, y se dejó enfriar
5 luego. Ochenta y siete gramos de la resina enfriada se mez-
claron concienzudamente con 3,75 g de ácido láctico y 1.500
g de agua destilada para dar una solución acuosa de la resi-
na.

10 Se obtuvo un electrodepósito por el método descri-
to en el ejemplo I. La conveniencia de utilizar un polidie-
no de peso molecular más elevado como material de partida
puede verse en el ejemplo comparativo siguiente, en el que
se ha utilizado un polidieno que tiene un peso molecular me-
nor que 1.500.

15 EJEMPLO V

Ochenta gramos de un polibutadieno líquido, que
tenía un peso molecular medio numérico de 900, comercialmen-
te asequible como "Lithene" PL, que se había epoxidado de
tal modo que contenía 6,2% de oxígeno epoxídico, se mezcla-
ron a la temperatura ambiente con 8,25 g de morfolina. La
mezcla se agitó y se calentó a una temperatura de 160°C du-
rante 3 horas y se dejó enfriar después. Setenta y cinco
gramos de la resina enfriada se mezclaron concienzudamente
con 5 g de ácido acético glacial y 1.500 g de agua destila-
da para dar una emulsión acuosa de la resina.

25 Se preparó un depósito galvánico por el método
descrito en el ejemplo I, y la película revestida se curó
por calentamiento de la placa revestida en una estufa a
180°C durante treinta minutos, pero la placa curada era in-
satisfactoria debido a que la mayor parte del revestimiento

1 se había corrido hacia abajo de la placa antes del curado
y había formado un nervio de revestimiento en el fondo de
la placa.

5 Fue posible obtener un revestimiento duro sobre
otra placa solamente cuando la placa se mantuvo horizontal
mente a fin de evitar que el revestimiento se corriera ha-
cia abajo a lo largo de la placa antes del curado. Esto es
evidentemente insatisfactorio para las operaciones comer-
ciales normales.

20

15

20

25

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

15

20

25

30
22039

1ª. Un procedimiento para aplicar un revestimiento protector de un material polímero a un sustrato metálico, que comprende las etapas de conectar el sustrato como cátodo mientras que está sumergido en un baño de una composición polímera acuosa, conectar un ánodo como un contra-electrodo en dicho baño, hacer pasar corriente eléctrica entre dichos ánodo y cátodo para electrodepositar así el material polímero sobre dicho sustrato, comprendiendo dicha composición polímera una composición diluible con agua obtenida por las etapas de epoxidar parcialmente un polidieno líquido seleccionado del grupo constituido por homopolímeros de un dieno conjugado 1,4 y copolímeros que comprenden una proporción principal en peso de un dieno conjugado 1,4 y una proporción menor de un monómero copolimerizable con él, teniendo el polidieno líquido un peso molecular tal que la capa depositada catódicamente de material polímero no tienda sustancialmente a correrse de una superficie vertical, someter a aminación el polidieno epoxidado a una temperatura de al menos 120°C con al menos una amina que contiene no más que un grupo amino primario para proporcionar un polímero epoxidado aminado líquido no gelificado que con

tiene al menos un miliequivalente de grupos amino combinados por gramo de dicho polímero aminado líquido, y después de ello neutralizar al menos parcialmente el material polímero aminado con ácido para producir un material diluible con agua que contiene insaturación residual en la cadena de polímero, y someter el material polímero electrodepositado a reticulación oxidante por reacción de la insaturación residual en la cadena del polímero con oxígeno atmosférico a temperatura alta.

5
10 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, en el que la composición del polímero es soluble en agua.

15 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, en el que el polidieno líquido es un homopolímero de polibutadieno líquido que tiene un peso molecular no menor que 1.500.

20 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, en el que el polidieno líquido es un copolímero butadieno/estireno que tiene un peso molecular no menor que 1.000.

25 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la reticulación se efectúa por calentamiento del material polímero electrodepositado a una temperatura de aproximadamente 180°C durante aproximadamente 30 minutos.

 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que la composición polímera acuosa comprende adicionalmente uno o más de pigmentos y otros aditivos convencionales en la técnica de la electrodeposición.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, en el que el polidieno líquido epoxidado contiene de 2 a 10% en peso de oxígeno epoxídico.

5 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, en el que el polidieno líquido epoxidado contiene de 3,5 a 8% en peso de oxígeno epoxídico.

10 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, en el que la amina tiene un punto de ebullición superior a 120°C.

15 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, en el que la aminación se lleva a cabo a una temperatura de 160 a 180°C durante aproximadamente 6 horas.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 10ª, en el que la aminación del polidieno epoxidado se lleva a cabo en presencia de un catalizador de apertura de anillo.

20 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª, en el que el catalizador es un compuesto orgánico que contiene grupos hidroxilo.

13ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11ª ó 12ª, en el que el catalizador es un fenol.

25 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 13ª, en el que la amina es 4-(3-aminopropil)morfolina.

15ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª, en el que el grado de aminación del mismo son tales que el polímero epoxidado

aminado líquido no gelificado contiene todavía grupos epóxi-
do que no han reaccionado.

5

16ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cual-
quiera de las reivindicaciones 1ª a 15ª, en el que el ácido
es un ácido orgánico.

17ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindi-
cación 16ª, en el que el ácido es ácido fórmico, acético o
láctico.

10

18ª.- Un procedimiento para aplicar un revesti-
miento protector de un material polímero a un sustrato metá-
lico.

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

15

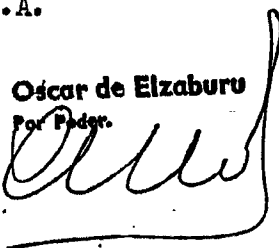
Esta Memoria consta de veintitrés hojas escritas
a máquina por una sola cara.

Madrid, 28. MAR 1979

P.A.

20

Oscar de Elzaburu
Por Poder.



25