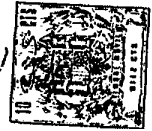


425531



PATENTE DE INVENCION  
=====

Ref: O.Z. 29 849.

F.E. 14-1-76

CO9D

## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la obtención de aglutinantes  
esencialmente libres de grupos epóxidos.

=====

*Solicitante:*

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en 6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

=====

5 La presente invención se refiere a un procedi-  
miento para la obtención de aglutinantes para barniz  
haciendo reaccionar bases Mannich con resinas epoxídicas,  
así como al empleo de estos aglutinantes, en su  
forma diluible con agua, tal y como se obtiene median-



te protonación con un ácido, especialmente para el electrograbado por inmersión.

Ya se conocen barnices catiónicos electrograbados por inmersión y se describen, por ejemplo, en las publicaciones de solicitud de patente alemana DT-OS 1 930 949 y 2 033 770.

Las propiedades de los aglutinantes depositables en forma catódica conocidos, sin embargo, se habrían de mejorar para poder aplicarlos en una serie de campos especialmente importantes, tales como la industria de automóviles, en cuanto a su capacidad de recubrimiento completo (véase, por ejemplo, Western Paint Rev. 1972, 57, N° 6, páginas 144 y siguientes) y en cuanto a su estabilidad de dispersión.

Otra desventaja de estos aglutinantes depositables en forma catódica consiste en la elevada proporción de sustancias costosas a emplear para su obtención, tales como resinas epoxídicas.

Además, los productos obtenidos por ejemplo según la DT-OS 1 930 949 solamente permiten la preparación de baños de barniz en la región de pH ácida, a saber por debajo de pH 5,5.

Por consiguiente, el cometido de la presente invención consistía en desarrollar aglutinantes que pueden obtenerse en forma más económica y elaborarse más ventajosamente según el procedimiento del depósito catódico, y que poseen una mejor capacidad de recubrimiento así como sobre todo una mejor estabilidad de dispersión, pudiéndose elaborarlos en la región neutral o aún mejor en la región ligeramente alcali, sin perjudicar su buena estabilidad. Sorprendentemente puede lograrse tal cometido, empleando como aglutinante un producto de reacción de determinadas bases Mannich y resinas epoxídicas.



En la DT-OS 2 033 770 también se mencionan, entre otros, productos de reacción de resinas conteniendo grupos epoxídicos y bases Mannich a base de fenol, formaldehído y dimetilamina.

5 Pero estos productos contienen, contrario a los productos de reacción conformes a la presente invención, cantidades considerables en grupos epoxídicos libres. Esencial para los aglutinantes conformes a la presente invención es que no o prácticamente no contengan grupos epoxídicos libres.

10 El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de aglutinantes esencialmente libres de grupos epoxídicos libres, caracterizado porque para obtener los aglutinantes se hacen reaccionar

a) bases Mannich compuestas de

(a<sub>1</sub>) fenoles condensados

15 (a<sub>2</sub>) como mínimo, una amina secundaria conteniendo, como mínimo, un grupo hidroxialquilo, o una mezcla de tales aminas secundarias con otras aminas primarias o secundarias y

(a<sub>3</sub>) formaldehído o compuestos suministrando formaldehído  
20 con

b) como mínimo, una resina epoxídica.

Son especialmente favorables aquellos aglutinantes obtenidos según el procedimiento conforme a la invención que se preparan haciendo reaccionar 50 a 90 % en peso del componente  
25 (a) con 10 a 50 % en peso del componente (b), y que contienen un 0 a 30 % en peso de otro aglutinante.

Además, se han acreditado especialmente aquellos aglutinantes que se obtienen empleando como componente (a<sub>2</sub>) dietanolamina o una mezcla de dietanolamina y otras aminas secundarias y primarias.  
30

425531

- 4 -



5 Un método de elaboración especialmente favorable de la presente invención consiste en protonar estos aglutinantes en forma usual con un ácido y emplearlos para el electrograbado por inmersión catódica de superficies conductoras de electricidad, en especial, de piezas metálicas.

10 Los aglutinantes conforme a la invención pueden obtenerse con un contenido comparablemente bajo en resinas epoxídicas proporcionando recubrimientos de propiedades muy favorables. Protonados con ácidos son diluibles en agua y se destacan en el electrograbado por inmersión catódica por una serie de propiedades muy favorables: Se dejan depositar en forma catódica en una región pH de 6 a 9, preferentemente 7 a 8,5, poseen una elevada estabilidad de dispersión y una buena capacidad revestidora. Los recubrimientos obtenidos a partir de ellos muestran una buena protección a la corrosión, una buena fluidez, aún sin la adición de los agentes auxiliares de fluidez usuales, una elevada resistencia a los disolventes así como una elevada adherencia sobre superficies metálicas, en especial, sobre superficies metálicas fosfata-  
15 das. Frente a los aglutinantes conteniendo grupos epoxídicos descritos en la DT-OS 2 033 770 se destacan los aglutinantes conforme a la invención especialmente por la más elevada estabilidad de las resinas, la posibilidad de mantener determinados pesos moleculares de la resina y la mejor estabilidad de dispersión aún a valores pH de entre 7 y 9.

25 Acerca de los componentes empleados para la obtención de los aglutinantes conforme a la invención puede decirse lo siguiente:

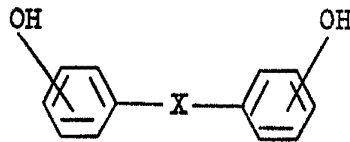
(a) Las bases Mannich se obtienen a partir de

30 (a<sub>1</sub>) fenoles condensados



- (a<sub>2</sub>) aminas secundarias, y  
 (a<sub>3</sub>) formaldehído.

Como fenoles condensados (a<sub>1</sub>) entran en consideración, fenoles polivalentes conteniendo uno o varios radicales aromá-  
 5 ticos; son especialmente adecuados los fenoles de la fórmula general



10 en la que los grupos OH se encuentran en las posiciones orto y/o para a X y en la que X significa un radical alifático bi- valente de cadena recta o ramificada con 1 a 3 átomos de car- bono, o >SO<sub>2</sub>, >SO y -O-; se emplea de preferencia el bisfenol A.

15 Las aminas secundarias (a<sub>2</sub>) tienen que componerse por lo menos parcialmente de aminas que contienen, como mínimo, un grupo hidroxialquilo. Aminas secundarias adecuadas conte- niendo, como mínimo, un grupo hidroxialquilo son, por ejemplo, alquiletanolaminas o alquilpropanolaminas con 1 a 6 átomos de  
 20 carbono en el grupo alquilo, así como, preferentemente dial- canolaminas, tales como dietanolamina.

Como aminas secundarias (a<sub>2</sub>), que se emplean en mezcla con las anteriores, son adecuadas las de la fórmula general  
 25  $\text{HNR}_1\text{R}_2$ , siendo R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> iguales o diferentes y representando un radical alifático de cadena recta o ramificada con 1 a 8 áto- mos de carbono que en caso dado puede contener grupos alcoxi. Tales aminas secundarias, adecuadas pueden ser, por ejemplo, la di-n-butilamina, la di-n-hexilamina, la di-n-propilamina, la di-isopropilamina y las di-2-alcoxi-etilaminas, tales como  
 30 di-2-metoxi-etilamina, di-2-etoxi-etilamina o di-2-butoxi-etil



amina, así como aquellas en las cuales  $R_1$  y  $R_2$  se encuentran unidos en forma de anillo, como por ejemplo la morfolina o la piperidina.

5 Aminas secundarias especialmente adecuadas son, por ejemplo, dietanolamina o sus mezclas con di-2-metoxi-etilamina, di-n-butilamina o di-n-hexilamina, así como con mezclas de las aminas secundarias mencionadas. Las aminas secundarias pueden reemplazarse, además, parcialmente, hasta a un 10 % en peso por aminas primarias, como por ejemplo, la etanolamina, metoxietilamina, n-butilamina, n-hexilamina. Como 10 amina secundaria ( $a_2$ ) se presta sobre todo la dietanolamina, así como sus mezclas con etanolamina, metoxietilamina, n-butilamina, y n-hexilamina.

15 Como formaldehído ( $a_3$ ) pueden emplearse soluciones de formaldehído acuosas o alcohólicas, tales como soluciones de formaldehído butanólicas o compuestos cediendo formaldehído, tales como paraformaldehído o sus mezclas.

Los productos de condensación Mannich se obtienen según los métodos usuales expuestos en la literatura; véase, por 20 ejemplo, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XI/1, pág. 731, 1957. Por regla general, se hacen reaccionar los componentes ( $a_1$ ), ( $a_2$ ) y ( $a_3$ ) entre sí, en una proporción en mol de 1 : 2,1 : 2,2 hasta 1 : 2,8 : 2,95. En variación a esto pueden prepararse empleando un mayor exceso en 25 formaldehído que el calculado para la obtención de la base Mannich. Así se obtienen, empleando un método apropiado, productos con un peso molecular más elevado que aquél de las bases Mannich obtenidas en forma pura.

30 Las proporciones cuantitativas de las sustancias de partida empleadas van determinadas por el número de reacciones

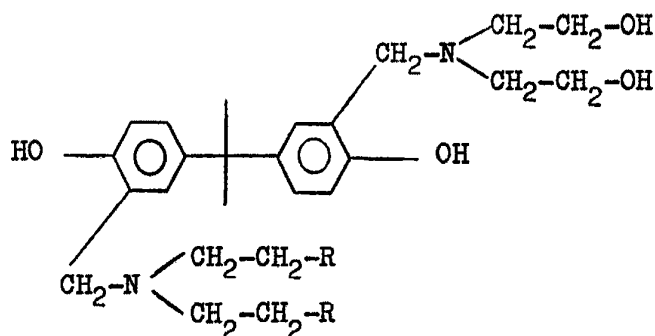


posibles de los fenoles polivalentes, por ejemplo, del bisfenol A.

Se pueden hacer reaccionar, por ejemplo, hasta 4 moles de amina secundaria con 1 mol de bisfenol A.

Debido a que para la formación de resina y la reticulación todavía se necesitan posiciones activas y a que con una mezcla de dietanolamina y otras aminas secundarias se logran buenas propiedades de electrograbado por inmersión, de reactividad y de las capas, cuando están ocupados 1,8 a 3,2, preferentemente 2,0 a 2,8 de las 4 posiciones activas del bisfenol A vecinas a los grupos OH y que se prestan para la condensación Mannich, se prefiere especialmente esta región.

Tales bases Mannich adecuadas pueden ser, por ejemplo, las de la fórmula



en la que R es  $\text{CH}_3$ , o un radical alquilo inferior con hasta 8 átomos de carbono, o  $-\text{O}-\text{CH}_3$ ,  $\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7$ .

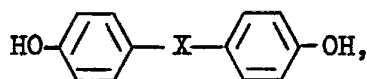
Variando las proporciones cuantitativas de las diferentes aminas, pueden influirse las propiedades del electrograbado por inmersión y de las capas en la forma deseada. Así pueden ajustarse, por ejemplo, mediante la proporción cuantitativa escogida de dietanolamina y di-2-metoxietilamina, la dispersabilidad de la resina, la reactividad, la reticulación, elasticidad, etc.



Para la obtención de los aglutinantes objeto de la presente invención, se pueden hacer reaccionar los productos de condensación Mannich (a) en una cantidad de 50 a 90, preferentemente 60 a 80 % en peso con 5 a 50, preferentemente 10 a 30 % en peso de resina epoxídica (b).

(b) Como resinas epoxídicas entran en consideración los compuestos poliepoxídicos usuales, tales como

1. Los productos de reacción de fenoles polivalentes, en especial, aquellos de la fórmula ya mencionada



prefiriéndose el bisfenol A y epiclorohidrina.

Productos comerciales adecuados a base de estos compuestos son, por ejemplo:

Ⓡ Epikote 828, 1001, 1004 de la casa Shell AG o Epixi 1/33 de la Chemapol, Checoslovaquia, o

2. los productos de reacción de alcoholes polivalentes, tales como pentaeritrita, trimetilolpropano o glicerina con epiclorohidrina, como por ejemplo Ⓡ Epikote de la Shell AG o

3. los productos de reacción conteniendo grupos epoxídicos de resinas epoxídicas con aminas secundarias o glicoléteres conteniendo grupos OH tal y como se describen en las DT-OS 1 930 949 y 2 033 770.

Por regla general se hace reaccionar el componente (a) con el componente (b) a temperaturas de entre 20 y 100°C, preferentemente 60 y 80°C, en caso dado en presencia de disolventes orgánicos, tales como alcoholes y glicoléteres.

El producto de reacción conforme a la invención obte-



nido a partir del componente (a) y (b) es esencialmente libre de grupos epoxídicos y contiene en todos los casos menos que un medio grupo epoxídico por molécula del producto de reacción.

5 Esta reacción también puede efectuarse en presencia de otros productos de condensación catiónicos, tal y como se des-  
prenden de la DT-OS 1 276 260 o de la DT-OS 1 930 949, o en presencia de otras resinas neutrales, tales como poliacrilatos u otros polimerizados o productos de condensación, empleán-  
10 dose en cada caso aproximadamente un 30, preferentemente un 5 a 20 % en peso, referido a la cantidad total de (a) + (b). En caso dado, estos componentes adecuados para la modificación también pueden adicionarse ulteriormente al producto de reacción de (a) y (b).

15 Preferentemente se efectúa cada fase o bien etapa de reacción en el orden arriba indicado. Pero también se puede hacer reaccionar el producto de reacción de base Mannich (a) y resina epoxídica (b) con la cantidad necesaria en formaldehído.

20 Productos de condensación o bien de adición especialmente favorables a los efectos de la presente invención se obtienen a partir de:

a) 70 a 80 partes del producto de condensación Mannich consisten-  
25 tes en bisfenol A, dietanolamina, di-2-metoxietilamina y formalina siendo conveniente emplear un exceso de al 2,5 a 5 % en peso de formalina (empleada en forma de paraformaldehído). La proporción de las dos aminas puede variar entre 3 : 1 y 2 : 3. Es posible emplear adicionalmente una tercera amina y en la mayoría de los casos se emplea ésta para reemplazar parcialmente la di-2-metoxi-  
30 etilamina. Asimismo puede reemplazarse la di-2-metoxietil



amina completamente por otra amina secundaria. La proporción total de amina en el producto de condensación Mannich asciende a 40 a 80 % en peso.

- 5
- b) 15 a 25 % en peso de resina epoxídica (a) o de una mezcla de resina epoxídica y
- c) hasta 5 a 20 % en peso de poliacrilatos catiónicos por ejemplo aquellos según la DT-OS 1 276 260.

10

Los aglutinantes conforme a la invención pueden diluirse con los disolventes de barniz usuales, tales como isopropanol, decanol, isanol, o con disolventes (mezclas de disolventes) acuosos, orgánicos, aplicarse, en caso dado junto con pigmentos, sustancias de relleno y agentes auxiliares usuales, empleando los métodos de barnizado convencionales, tales como pulverización, inmersión, inundación, sobre el

15

substrato a recubrir o bien a barnizar, como por ejemplo sobre madera, metal, vidrio, cerámica, secándolo y endureciéndolo a temperaturas por encima de los 170°C. Los recubrimientos así obtenidos se destacan, por ejemplo, por su elevada estabilidad y resistencia a los disolventes.

20

Pero preferentemente se emplean los aglutinantes objeto de la invención protonados con ácidos, tales como ácido fosfórico y sus derivados, preferentemente con ácidos carboxílicos solubles en agua, tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico. El aglutinante protonado puede diluirse con agua y elaborarse empleando los métodos de barnizado convencionales arriba indicados, obteniéndose asimismo

25

recubrimientos de propiedades muy favorables.

30

La forma de aplicación más ventajosa de los aglutinantes objeto de la invención es, sin embargo, el electrograbado por inmersión de superficies conductoras de electricidad,



verg. de piezas metálicas, chapas, etc. de latón, cobre, hierro y acero, en caso dado previamente preparados, por ejemplo, fosfatados.

5 Las soluciones acuosas o dispersiones de los aglutinantes conforme a la invención que se obtienen al menos parcialmente en forma de sal de un ácido carboxílico soluble en agua, pueden contener asimismo en la mezcla con estas sales sustancias auxiliares depositables electroquímicamente por catafore-  
10 sis, tales como pigmentos, colorantes solubles, disolventes, agentes para mejorar la fluidez, estabilizadores, catalizadores de endurecimiento, agentes antiespumantes, así como otras sustancias auxiliares y adicionales.

15 Para el electrobarnizado por inmersión catódica se ajusta, por regla general mediante dilución con agua desionizada, un contenido sólido del baño de inmersión de un 5 a 20 % en peso. El depósito se efectúa generalmente a temperaturas de entre 15 y 40°C durante 1 a 2 minutos y a valores pH del baño de 6 a 9, preferentemente pH 7,0 a 8,5, bajo una tensión de separación de 50 a 250 voltios. Después de enjuagar la película precipitada catódicamente sobre el cuerpo conductor de  
20 electricidad se solidifica ésta durante 10 a 30 minutos a aproximadamente 170 a 200°C.

25 Los agentes de recubrimiento conformes a la invención proporcionan en el depósito catódico recubrimientos con excelentes propiedades mecánicas, tales como una elevada estabilidad y resistencia a la abrasión, demostrando buena elasticidad y adherencia sobre el sustrato.

30 Además, se destacan los recubrimientos obtenidos por una elevada resistencia a los disolventes y resistencia en el ensayo de pulverización con sal, así como una buena capacidad de



recubrimiento completo.

Las partes y por cientos indicados en los ejemplos se refieren al peso.

Ejemplos para la obtención de productos de condensación Mannich:

5 I) A 1 100 partes (4,8 moles) de bisfenol A, 917,5 partes (8,7 moles) de dietanolamina, 332,5 partes (2,5 moles) de di-2-metoxietilamina y 375 partes de isopropanol se agregan a 20 a 25°C 984 partes (13,1 moles) de formalina al 40 % gota a gota. Se agita durante una hora a 30°C y, a continuación, se calienta durante 3 horas a 80°C. A vacío débil se eliminan el isopropanol y el agua por destilación. Se obtiene una masa amarilla resinosa, con un contenido sólido de 91 %.

10 2 542 partes de este producto de condensación Mannich se hacen reaccionar con 70 partes de paraformaldehído y se condensan durante 9 a 10 horas a 70°C. Se obtiene una masa viscosa con un contenido sólido de 90 %.

15 II) A 1 100 partes (4,8 moles) de bisfenol A, 750 partes (7,1 moles) de dietanolamina, 500 partes (3,8 moles) de di-2-metoxietilamina y 375 partes de isopropanol se añaden a 20 a 25°C 858 partes (11,4 moles) de formalina al 40 % gota a gota. La elaboración ulterior se efectúa tal y como se indica en el ejemplo 1. Se obtiene un producto de condensación Mannich con un contenido sólido de 92 %.

20 III) A 440 partes (1,9 moles) de bisfenol A, 275 partes (2,6 moles) de dietanolamina, 300 partes (2,3 moles) de di-2-metoxietilamina, 100 partes de isopropanol se añaden gota a gota 385 partes (5,1 moles) de formalina al 40 % a 25 30 a 25°C. Se sigue agitando la solución clara durante

una hora a 30°C y se mantiene a 80°C durante 3 horas.

A continuación, se destila el disolvente bajo presión reducida. La masa amarilla, viscosa tiene un contenido sólido de 94,4 %.

5 IV) Se hacen reaccionar 2680 partes de la base Mannich según el ejemplo 3 teniendo un contenido sólido de 90 % con 62,5 partes de paraformaldehído durante 10 horas a 70°C. Se obtiene un producto claro con un contenido sólido de 87 %.

10 V) A 1100 partes (4,8 moles) de bisfenol A, 900 partes (8,6 moles) de dietanolamina, 460 partes (2,5 moles) de di-n-hexilamina y 500 partes de isopropanol se añaden a 20 a 25°C 870 partes (11,6 moles) de formalina al 40 % gota a gota. La suspensión se elabora ulteriormente según el ejemplo 3. El contenido sólido del producto de condensación Mannich asciende a 91,6 %.

15 2 738 partes de esta sustancia se condensan ulteriormente con 75 partes de paraformaldehído durante 10 horas a 70°C. El contenido sólido del producto de condensación ligeramente turbio asciende a 90,2 %.

#### Ejemplo 1

25 544 partes de la base Mannich I se hacen reaccionar durante 3 horas a 60°C con 136,5 partes de resina epoxídica Epoxy 1/33 (Chemapol) y 54,5 partes de un éter glicólico a base de pentaeritrita/epiclorhidrina con un valor epoxídico de aproximadamente 0,57 y con un peso molecular de aproximadamente 450, verg. Epikote 162 empleando 34 partes de dimetilglicoléter.

30 Se obtiene una resina viscosa, clara con un peso molecular medio de 860 y un contenido residual en formaldehído de

425531<sup>-14-</sup>



0,3 %.

5 Para obtener una dispersión se mezcla la resina con 18 partes de un ácido acético glacial y se diluye, adicionando lentamente 1 litro de agua completamente desalada, a un contenido sólido de 40 %. Mediante adición de agua se prepara una dispersión con un contenido sólido de 10 % que se agita antes del depósito durante 24 horas a 25°C.

10 El depósito se efectúa de un recipiente de acero inoxidable (V2A) con un volumen de 3 litros; el valor pH de la dispersión asciende a pH 8 y la temperatura a 25 a 30°C, como tensión de depósito se eligió un voltaje de 130 a 150, el tiempo del depósito asciende a 2 minutos. Condiciones de es maltado: 20 minutos a 180°C. Bajo las condiciones antedichas se obtienen películas sobre chapas recubiertos con cinc y fosfato de hierro conectadas como cátodo, que tienen una adherencia fija y buenas características generales. La capacidad de recubrimiento completo tiene buenos valores en comparación con los barnices electrograbados por inmersión aniónicos que se utilizan en la práctica.

20 Ejemplo 2

291 partes de la base Mannich I y 285 partes de la base Mannich II se calientan con 125 partes de Epikote 828 (Shell) durante 5 horas a 70°C.

25 El peso molecular medio de la resina asciende a 600, el valor en formaldehído asciende a 0,90 %.

30 La resina se diluye añadiendo 31 partes de ácido acético glacial y 1 litro de agua completamente desalada a un contenido sólido de 36 %. Añadiéndole más agua se prepara una dispersión al 10 % que puede elaborarse bajo una tensión de depósito de 120 a 130 voltios y bajo las condiciones indi-



cadadas en el ejemplo 1 a un valor pH de 7,4 proporcionando recubrimientos con buenas características generales.

### Ejemplo 3

5 278 partes y 290 partes de los productos de condensación Mannich I y V se hacen reaccionar con 136 partes de Epoxi 1/33 (Chemapol) y 43 partes de Epikote 162 en 34 partes de dimetilglicoléter y 50 partes de agua durante 6 horas a 60°C. La preparación se ajusta con 25 partes de ácido acético glacial y 90 partes de agua a un contenido sólido de 41 % y se  
10 trata ulteriormente en la forma descrita en el ejemplo 6 empleando un 3 % en decanol. A tensiones de depósito de entre 150 y 170 v se obtienen recubrimientos con buenas características generales. La capacidad de recubrimiento de valores muy elevados en comparación con aglutinantes buenos, depositables  
15 en forma aniónica.

### Ejemplo 4

La base Mannich se prepara como la base Mannich I a partir de 1 100 partes (4,8 moles) de bisfenol A, 833,5 partes (7,9 moles) de dietanolamina, 411,5 partes (3,1 moles) de di-2-metoximetilamina, 375 partes de isopropanol y 921 partes (12,3 moles) de formalina al 40 %. El contenido sólido asciende a 92,5 %, el contenido en formaldehído a 0,03 %. 2 473 partes de esta base se hacen reaccionar con 57 partes de para formaldehído durante 10 horas a 70°C. Se obtiene un producto  
20 con un contenido sólido de 90 %, un peso molecular medio de 590 y un contenido en formaldehído de 0,4 %. 500 partes de este producto de condensación Mannich se hacen reaccionar con 95 partes de Epoxi 1/33 y 36 partes de Epikote 162 en 60 partes de dimetilglicoléter durante 6 horas a 60°C.

30 Se obtiene una resina con un peso molecular medio de



900 y un contenido en formaldehído de 0,3 % que puede elaborarse en una solución de resina al 37 % añadiendo 18 partes de ácido acético glacial y 1 litro de agua.

Se mezclan 810 partes de la solución de resina descrita y 30 partes de un poliacrilato al 50 % obtenido según la DT-OS 1 276 260 y se ajustan en un recipiente de 3 litros con agua a un porcentaje sólido de 10 %. Con un valor pH del baño de 8,3 y una tensión de depósito de 130 a 150 voltios/2 minutos, un tiempo de esmaltado de 20 minutos a 180<sup>o</sup> C se obtienen recubrimientos con buenas características generales. Es digno de mencionar sobre todo la buena capacidad de recubrimiento y los buenos resultados obtenidos en el ensayo de pulverización con sal sobre chapas de acero revestidas con fosfato de cinc y hierro (verg. <sup>®</sup> Bonder 901, 860 X de la Metallgesellschaft AG),

#### Ejemplo 5

A partir de 1000 partes (4,5 moles) de bisfenol A, 766 partes (7,3 moles) de dietanolamina, 270 partes (2,0 moles) de di-2-metoxietilamina, 270 partes (2,1 moles) de di-n-butilamina, 333 partes de isopropanol y 1 180 partes (13,7 moles) de formalina al 40 % se prepara la base Mannich tal y como se indica bajo I.

2 571 partes del producto de condensación al 89 % se condensan con 56,2 partes de paraformaldehído durante 10 horas a 70<sup>o</sup> C. Se obtiene un condensado amarillo, claro con un contenido sólido de 86 %. 573 partes de este producto se hacen reaccionar con 91 partes de Epoxi 1/33, 26 partes de Epikote 162 en 65 partes de dimetilglicoléter durante 6 horas a 60<sup>o</sup> C. A continuación, se adicionan 35 partes de poliacrilato según la DT-OS 1 276 260 (91,2 %) y 75 partes de agua y se



425531

deja enfriar.

Para obtener una dispersión se introducen 18,0 partes de ácido acético glacial y 500 ml de agua en la preparación (porcentaje sólido, 44,3 %). Para obtener una dispersión depositable se llena una pila de 3 litros con aglutinante al 10 % y se añade un 5 % de decanol (calculado a base del porcentaje sólido). El baño tiene un valor pH de 8,1. El depósito se efectúa durante 2 minutos a 130 voltios. Las condensaciones de esmaltado son 20'/180°C. Se obtienen recubrimientos con buenas características generales.

Ejemplo 6

560 partes del producto de condensación Mannich V obtenido se hacen reaccionar con 140 partes de Epoxi 1/33, 56 partes de Epikote 162 en 70 partes de dimetilglicoléter durante 4 horas a 60°C. La resina se protona, a continuación, con 21 partes de ácido acético glacial y se diluye con un litro de agua a un porcentaje sólido de 40 %. Para el recubrimiento por pulverización convencional se ajusta la dispersión a un porcentaje sólido de 25 a 30 %. Las condiciones de esmaltado son 20 min/180°C. Se obtienen películas con buenas propiedades generales.

Ejemplo 7

A partir de 440 partes (1,93 moles) de bisfenol A, 275 partes (2,62 moles) de dietanolamina, 300 partes (2,26 moles) de di-2-metoxietilamina, 385 partes (5,14 moles) de formalina al 40 % y 100 partes de isopropanol se prepara la base Mannich tal y como está descrita bajo I.

Se obtiene un producto de condensación claro con un porcentaje sólido de 94,5 % y un peso molecular de 770. 423 partes de este producto se hacen reaccionar con 100 partes de



Epikote 828 durante 2 horas a 60°C, a continuación, se hacen reaccionar con 16,5 partes de formaldehído durante 4 horas a 80°C y se diluyen con 200 partes de isopropanol. El porcentaje sólido asciende a 55,5 %.

5 El producto se puede diluir con agua y proporciona, después de aplicarlo mediante pulverización sobre chapas de acero revestidas con fosfato de hierro y después de endurecerlo (20 minutos/190°C), capas teniendo una adherencia excelente.

- N O T A -

10 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en  
15 Alemania, con fecha 21 de abril de 1.973, bajo el número P 23 20 301.2, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PRO  
20 CEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGLUTINANTES ESENCIALMENTE LIBRES DE GRUPOS EPOXIDOS; caracterizándose por lo siguiente:

25 1ª.- Procedimiento para la obtención de aglutinantes esencialmente libres de grupos epóxidos, caracterizado porque se hacen reaccionar a) bases Mannich compuestas de: (a<sub>1</sub>) fenoles condensados; (a<sub>2</sub>) como mínimo, una amina secundaria conteniendo, como mínimo, un grupo hidroxialquilo, o de una mezcla de tales aminas secundarias con otras aminas primarias y secundarias, y (a<sub>3</sub>) formaldehído o compuestos cediendo formaldehído con b) como mínimo, una resina epoxídica.

30



5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se hacen reaccionar 50 a 90 % en peso del componente (a) con 10 a 50 % en peso del componente (b), y se combinan estos aglutinantes con 0 a 30 % en peso de otro aglutinante.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (a<sub>2</sub>) es dietanolamina o una mezcla de dietanolamina y otras aminas secundarias o primarias.

10 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-3, caracterizado porque el componente (a<sub>1</sub>) es bisfenol A.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1-4, caracterizado porque los componentes (a<sub>1</sub>), (a<sub>2</sub>) y (a<sub>3</sub>) se hacen reaccionar en una relación en mol de 1 : 2,1 : 2,2 hasta 1 : 2,8 : 2,95 o con un exceso más elevado en (a<sub>3</sub>).

15 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el aglutinante se protona con un ácido.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque para la protonación se emplea ácido fosfórico o un ácido carboxílico soluble en agua.

20 8ª.- Procedimiento para la obtención de aglutinantes esencialmente libres de grupos epóxidos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 19 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

25 Madrid 10 JUN. 1974

BASF AKTIENGESELLSCHAFT.

L. GONZALEZ ACEDO Y HEREDIA

\* p. Firmado: L. González Acedo y Heredia