

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	21	NUMERO	A 1
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
P 25 54 080.1	2.12.75	Rep. Federal Alemana
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	63 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO9D	
67 TITULO DE LA INVENCION		
PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR AGLUTINANTES DE BARNIZ, ESENCIALMENTE LIBRES DE GRUPOS EPOXIDICOS.		
71 SOLICITANTE (S)		
BASF AKTIENGESELLSCHAFT		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
6700 Ludwigshafen, Republica Federal Alemana		
72 INVENTOR (ES)		
Dr. FRITZ ERDMANN KEMPTER., Dr. HEINRICH HARTMANN., Dr. ERICH GULBINS		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aglutinantes para barniz a base de productos de reacción de bases Mannich con resinas epoxídicas que llevan grupos uretano, así como a su empleo en estado protonado y diluible con agua como vehículo para el electrograbado por inmersión.

Ya se han propuesto una serie de sistemas de aglutinante para barnices de electrograbado por inmersión catódico que contienen grupos uretano, amina y en caso dado grupos hidroxilo, p.ej. en las publicaciones de solicitud de patente alemana DT-OS 2 057 799, 2 165 361, 2 252 536 y 2 363 074 así como en la memoria de patente británica 1 302 328. Estos barnices presentan buenos resultados, entre otros, en el campo de la protección a la corrosión, la capacidad de recubrimiento completo o la estabilidad de baño, pero las propiedades de aglutinante en total dejan algo que desear. Un defecto especial de los sistemas conocidos reside en que no se pueden elaborar en el margen de pH entre 7 y 9 que se emplea en el electrograbado por inmersión anódico. Otra desventaja consiste en que las reacciones de reticulación indicadas en parte no están ajustadas al margen de pH deseado.

En las publicaciones de solicitud de patente alemana DT-OS 2 320 301, 2 357 075 y 2 419 179 se describen aglutinantes

para barnices de electrograbado por inmersión catódica que se destacan entre otros por ser muy anticorrosivos, y que se pueden depositar en el margen pH alcalino de por encima de 7. Se trata de productos de reacción de bases Mannich a partir de fenoles condensados, aminas secundarias y formaldehído, con resinas epoxídicas. La reticulación durante el esmaltado de los barnices es causada esencialmente por el grupo dietanolaminometileno o el grupo alquiletanolaminometileno de la base Mannich. Resulta desventajoso en este sistema el que durante el esmaltado se separan aminas, especialmente dialquilaminas.

La invención tuvo por cometido presentar aglutinantes para barnices de electrograbado por inmersión catódica cuyas propiedades esenciales corresponden en gran parte a las necesidades respectivas. Especialmente era preciso encontrar aglutinantes que no separasen aminas a solamente en forma muy reducida durante el esmaltado. El margen pH de los baños de barniz deberá estar comprendido entre 7 y 9 ya que para emplear el baño de barniz en las plantas de elaboración acostumbradas ha de poseer un valor pH superior a 7.

El objeto de la invención son aglutinantes esencialmente exentos de grupos epoxídicos que se obtienen haciendo reaccionar

- A) un 25 a 90 por ciento en peso de bases Mannich a partir de
- (a₁) fenoles polivalentes, exentos de grupos etéreos que contienen dos o más anillos aromáticos y/o
 - (a₂) fenoles mono o polivalentes conteniendo grupos etéreos que contienen dos o más anillos aromáticos
 - (b₁) aminas secundarias que contienen uno o dos grupos hidroxialquilo mezcladas con
 - (b₂) dialquil o dialcoxialquilaminas secundarias, y
 - (c) formaldehido o compuestos formando formaldehido,

5
10 y

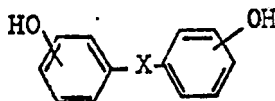
- B) un 75 a 10 por ciento en peso de resinas epoxídicas, llevando al menos 1 parte de la base Mannich A) y/o de la resina epoxídica B) grupos hidroxilo alifáticos, que se transforman en grupos uretano por la reacción con poliisocianatos parcialmente bloqueados.

15

Las bases Mannich A) se preparan a partir de

- a) fenoles condensados
- b) aminas secundarias
- c) formaldehido.

- 20 a) Como fenoles (a₁) entran en consideración los fenoles polivalentes exentos de grupos etéreos que contienen por lo menos dos anillos aromáticos; son especialmente apropiados los fenoles de la fórmula general



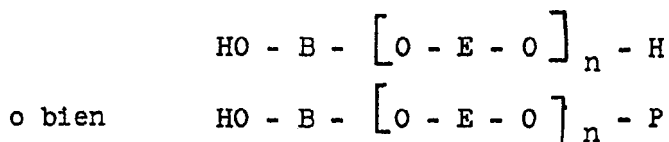
estando los grupos hidroxilo en posición orto o para frente a X y representando X un radical alifático bivalente, lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono ó SO₂, SO, O ó

$$\text{CH}_2-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{CH}_2 \quad (\text{con R} = \text{radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono});$$

- 5 se prefiere el bisfenol A. Es asimismo posible emplear productos de reacción de bajo peso molecular a partir de fenoles con formaldehído, así llamados Novolake.

En caso dado se pueden emplear en mezcla con los fenoles condensados (a₁) o también en lugar de éstos otros fenoles condensados (a₂) que contienen por lo menos un grupo hidroxilo

10 fenólico y además uno o varios grupos etéreos en la molécula. Estos productos poseen la fórmula general



representando B el radical  y teniendo X el

- significado arriba indicado, y significando E un radical con-
- 15 teniendo grupos hidroxilo, obtenido por adición de un compuesto epoxídico a un grupo hidroxilo fenólico, P un radical fenilo o alquilfenilo, n un número entero de 1 a 3, y empleándose como compuesto epoxídico (para E) preferentemente las resinas epoxídicas, tales como el diglicidiléter, del bis-
- 20 fenol A, pentaeritrita, glicerina, trimetilolpropano, glicol,

glicoléter y otros alcoholes polivalentes, preferentemente bi a tetraivalentes.

5 Empleado los fenoles condensados (a_2) por si sólo se utilizarán convenientemente aquellos a base de éter de tri o tetragliceridilo.

Otros compuestos apropiados con grupos epoxídicos son los diepóxidos conteniendo nitrógeno, tal y como se describen en la memoria de patente estadounidense 3 365 471, las resinas epoxídicas a partir de 1,1-metilen-bis-hidantoína pentasustituida
10 según memoria de patente estadounidense 3 391 097 los diepóxidos a partir de bisimidias según la memoria de patente estadounidense 3 450 711, los óxidos de aminometil-difenilo epoxilados según la memoria de patente estadounidense 3 312 664, los compuestos N,N'-digliceridilo heterocíclicos según la memoria de patente
15 estadounidense 3 503 979, los aminoepoxifosfatos según la memoria de patente británica 1 172 916 ó los 1,3,5-triglicidil-isocianuratos.

Como componente (a_2) se prefieren en especial los productos de reacción de diglicidiléteres del bisfenol A o de alcoholes
20 alifáticos polivalentes, tales como pentaeritrita, trimetilolpropano y glicerina, con bisfenol A y en caso dado fenol. Tales productos tienen generalmente un peso molecular de entre 650 y 1300 y valores epoxídicos de 0,004 a 0,01 y pueden obtenerse por ejemplo a temperaturas de entre 160 y 180°C, en

caso de emplear catalizadores a temperaturas correspondientemente más bajas.

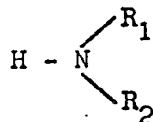
Los fenoles condensados (a_2) contienen grupos hidroxilo en enlace alifático. Estos se forman en parte de los grupos epoxídicos de las resinas (E) cuando estos reaccionan con los bisfenoles (B) o bien con los fenoles (P). Sin embargo, los grupos hidroxilo ya pueden estar contenidos en las resinas epoxídicas mismas cuando éstas han sido obtenidas por reacción de alcoholes más de bivalentes (p.ej. pentaeritrita, trimetilolpropano o glicerina) con 2 moles de epiclorhidrina.

Empleando los componentes (a_1) y (a_2) en mezcla, lo que en sí se prefiere, la proporción ponderal entre los dos componentes estará comprendida entre 1:0,1 y 1:5.

b) Como aminas secundarias (b_1) que contienen por lo menos un grupo hidroxialquilo se prestan por ejemplo las alquiletanolaminas o alquillisopropanolaminas con 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo. Pero se prefieren las dialcanolaminas de alcoholes con 2 a 6 átomos de carbono, así como mezclas de estas dialcanolaminas con las alquilalcanolaminas.

Las aminas secundarias (b_1) que están incorporadas en las bases Mannich A) en forma de grupos dialcanolaminometilo y alquilalcanolaminometilo son especialmente importantes para el grado de dispersabilidad de los aglutinantes en el margen pH de 6,0 a 10,2 desecado, y para la reticulación del sistema.

Como alquilaminas secundarias (b_2) que se emplean conjuntamente con las aminas conteniendo grupos hidroxialquilo (b_1) se prestan aquellas de la fórmula general



5 pudiendo R_1 y R_2 ser iguales o diferentes y representar un radical alifático lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono que en caso dado contiene grupos alcoxi. Tales aminas secundarias apropiadas son por ejemplo la di-n-butilamina, la di-n-propilamina, la di-isopropilamina, la di-n-pentilamina, la di-n-hexilamina, la di-n-octilamina, la di-2-etilhexilamina
10 y las di-2-alcoxietilaminas, tales como la di-2-metoxi, di-2-etoxi, ó di-2-butoxi-etilamina, así como aquellas en las cuales R_1 y R_2 están unidas formando un anillo, como por ejemplo la morfolina o la piperidina.

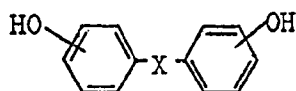
Se prefiere la di-n-butilamina, la di-2-etilhexilamina y la
15 di-n-hexilamina. Estas aminas secundarias (b_2) influyen particularmente en las propiedades estabilizadoras de los aglutinantes y además contribuyen a la fluidez y el "reblandecimiento interior" de las capas de barniz obtenidas a partir de los aglutinantes. Ayudan también la reticulación. Por el otro lado
20 poseen un olor bastante desagradable que molesta aún cuando escapan solamente pequeñas cantidades de estas aminas durante el esmaltado del barniz.

A consecuencia de su obtención, las aminas secundarias pueden contener también aminas primarias correspondientes, siendo preciso que la proporción en estas aminas no deberá sobrepasar el 20% de la amina secundaria. La proporción ponderal de los componentes (b_1) y (b_2) puede estar comprendida entre 1:10 y 1:0,1, preferentemente entre 1:2 y 2:1.

- c) Como formaldehído o bien compuestos suministrando formaldehído (c) se emplean soluciones de formaldehído acuosas o alcohólicas, p.ej. butanólicas o paraformaldehído o sus mezclas.
- 10 Las bases Mannich A) se obtienen según los métodos usuales descritos en la literatura (véase p.ej. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XI/1, página 731 (1957)), realizando la reacción preferentemente a temperaturas de entre 20 y 80°C. Las proporciones de las sustancias activas utilizadas vienen
- 15 determinadas por la propiedades deseadas en cada caso, prefiriéndose una proporción molar del componente (a) al componente (b) de 1:0,75 hasta 1:3. Pero por lo general se utilizará por cada grupo hidroxilo fenólico aproximadamente un mol de amina secundaria (b). La cantidad en (c) asciende a 1 mol referido
- 20 a 1 mol de (b).

Como resinas epoxídicas B) entran en consideración preferentemente los compuestos poliepóxido con 2 a 3 grupos epoxídicos en la molécula, como p.ej. los productos de reacción de fenoles polivalentes, especialmente aquellas de la fórmula mencionada

25 bajo (a_1)



con epiclorhidrina; pero también se pueden hacer reaccionar los productos de reacción arriba mencionados de alcoholes polivalentes, tales como pentaeritrita, trimetilolpropano o glicerina con epiclorhidrina; además se pueden hacer reaccionar
5 los productos de reacción conteniendo grupos epoxídicos de resinas epoxídicas con aminas secundarias o glicoléteres conteniendo grupos hidroxilo; además resinas epoxídicas que contienen incorporados unos heteroátomos tales como azufre.

Las resinas epoxídicas B) contienen generalmente también grupos
10 hidroxilo alifáticos, especialmente cuando durante la reacción del alcohol polivalente ha transcurrido una condensación dando productos de elevado peso molecular.

El componente A) se hace reaccionar con el componente B) generalmente a temperaturas de 20 a 100°C, preferentemente 40 a
15 80°C y en presencia de disolventes orgánicos, como p.ej. alcoholes o éteres glicólicos.

En la reacción de la base Mannich A) con las resinas epoxídicas B) se puede suponer como reacción principal una eterificación autocatalítica de los grupos hidroxilo fenólicos por la grupos
20 epoxídicos.

Resulta esencial que el producto de reacción obtenido a partir de los componentes A) y B) sea esencialmente libre de grupos epoxídicos, es decir que no contenga más de 0,3, preferentemente menos de 0,1 grupos epoxídicos por molécula. Convenientemente se hacen reaccionar los componentes de tal forma que un grupo hidroxilo fenólico del componente A) siempre vaya unido con 0,2 a 0,9, preferentemente 0,3 a 0,7 grupos epoxídicos del componente B). Estando los grupos epoxídicos del componente B) en exceso éstas se podrán eliminar en cualquier estado por reacciones apropiadas, p.ej. con ácidos, aminas o preferiblemente mercaptanos, tales como mercaptoetanol o dodecilmercaptano.

La esencia de la invención reside en que por lo menos una parte de las bases Mannich A) y/o las resinas epoxídicas B) lleven grupos hidroxilo en enlace alifático que han sido transformados en grupos uretano. La naturaleza y el origen de los grupos hidroxilo ya se ha discutido. La reacción de los grupos hidroxilo con los poliisocianatos parcialmente bloqueados puede llevarse a cabo en cualquier etapa de la obtención de los aglutinantes; preferentemente se hacen reaccionar las resinas epoxídicas. Para ello se pueden emplear tanto las resinas epoxídicas que constituyen el componente B) como también las resinas epoxídicas (E) que se utilizan para la obtención del componente (a₂). Además es posible hacer reaccionar el componente (a₂) listo

directamente con los poliisocianatos parcialmente bloqueados. Empleando resinas epoxídicas a base de alcoholes alifáticos polivalentes, p.ej. pentaeritrita, el isocianato reacciona preferentemente con el grupo alcohólico primario libre, y tan sólo en segundo plano con el grupo de alcohol secundario que se ha formado del anillo epoxídico. Los grupos hidroxilo fenólicos permanecen en esencia inalterados bajo las condiciones elegidas. En caso de haber grupos amino o grupos imino estos también pueden reaccionar con los poliisocianatos parcialmente bloqueados, lo que puede ser deseable en algunos casos.

La reacción se llevará a cabo usualmente a temperaturas de 50 a 120°C, preferentemente 70 a 100°C, pudiendo estar presentes los catalizadores acostumbrados para la formación de poliuretano, como p.ej. dilaurato de dibutilestano. Se trabaja en ausencia de disolventes polares; preferentemente se realiza la reacción en estado fundido, pero también pueden estar presentes diluyentes inertes.

Como poliisocianatos parcialmente bloqueados son especialmente apropiados los diisocianatos aromáticos, tales como los toluilendiisocianatos o los xililendiisocianato o sus dímeros y trímeros. Pero también se pueden emplear los diisocianatos alifáticos, tales como el hexametilendiisocianato; además se prestan los prepolímeros que se obtienen haciendo reaccionar polioles o poliéterpolioles con un exceso en poliisocianatos. Como agente de bloqueo se prefiere utilizar los alcoholes ali-

fáticos lineales, ramificados o anulares, como p.ej. el metanol, etanol, n, iso o terc-butanol, el hexanol, etilhexanol, el alcohol furfurílico, ciclohexanol, los alquilglicoles, alquildiglicoles y los alquiltriglicoles. Pero también se pueden
5 emplear otros agentes de bloqueo conocidos, tales como las oximas, lactamas, cetonas o los ésteres malónicos. Los grupos isocianato enmascarados son estables frente a grupos amino y especialmente grupos hidroxilo a temperatura ambiente o un poco más elevada, comienzan a reaccionar solamente a tempera-
10 turas por encima de 100°C; a temperaturas de esmaltado es preciso realizar el intercambio entre los agentes de enmascaramiento y las aminas que se separan sobre todo durante el endurecimiento, lo más rápida y completamente posible.

Aunque se prefiere incorporar los grupos uretano en las resinas
15 epoxídicas o bien en el componente (a_2) en principio también es posible partir de la base Mannich o aún de la resina terminada. Sin embargo, en este caso es preciso eliminar los disolventes polares generalmente introducidos durante la obtención.

No hay inconveniente en modificar solamente una parte de las
20 bases Mannich A) o bien de las resinas epoxídicas B) con los poliisocianatos: en el caso de tener al mismo tiempo compuestos epoxídicos tanto con como sin grupos hidroxilo alifáticos, o de que se adicionen, efectuada la reacción con poliisocianato, otros compuestos epoxídicos sin modificar.

Las proporciones cuantitativas se eligen en la reacción con los poliisocianatos parcialmente bloqueados de tal forma que por un mol de nitrógeno básico contenido en el aglutinante terminado se utilicen 0,01 a 1,0, preferentemente 0,05 a 0,5 moles de grupos uretano, calculándose tanto la formación de uretano entre el aglutinante y el poliisocianato como aquella entre el agente de bloqueo y el poliisocianato. Dado un aglutinante con un contenido en nitrógeno de un 1,5 a 4,5%, por ejemplo, es suficiente modificarlo con un 3 a 15% de toluilendiisocianato, referido a la sustancia sólida, para prácticamente suprimir la separación de amina durante el esmaltado.

Los aglutinantes para barniz objeto de la invención se pueden deluir con los disolventes usuales, tales como p.ej. isopropanol o decanol o con los disolventes orgánicos acuosos para luego ser aplicados - en caso dado conjuntamente con pigmentos, cargas y los agentes auxiliares usuales - usando los métodos de barnizado usuales, tales como la pulverización, inmersión, inundación, sobre el sustrato a barnizar, p.ej. madera, metal, vidrio, cerámica, ser secados y endurecidos a temperaturas por encima de 170°C. Los recubrimientos obtenidos se destacan por una elevada dureza y resistencia a los disolventes.

Sin embargo, se prefiere protonar los aglutinantes con ácidos, tales como el ácido fosfórico y sus derivados, o con ácidos carboxílicos hidrosolubles, tales como el ácido acético, el ácido

fórmico o el ácido láctico. El aglutinante protonado es diluible con agua y se puede elaborar empleando los métodos de barnizado usuales, obteniéndose en este caso también recubrimientos con propiedades favorables. El grado de protonación ha de mantenerse lo más reducido posible.

La forma de aplicación más ventajosa de los aglutinantes protonados es, sin embargo, el electrograbado por inmersión catódica de superficies conductores de electricidad, p.ej. piezas metálicas, tales como chapas de latón, cobre, aluminio, hierro o acero, en caso dado previamente tratados, p.ej. fosfatados.

Las soluciones o dispersiones acuosas de los aglutinantes que se obtienen al menos parcialmente en forma de sal de un ácido carboxílico soluble en agua pueden contener adicionalmente otras sustancias auxiliares catódicamente depositables, tales como otros aglutinantes, pigmentos, cargas, colorantes solubles, disolventes, agentes para mejorar la fluidez, estabilizadores, catalizadores de endurecimiento o agentes antiespumantes.

Para el electrograbado por inmersión catódica se agusta generalmente un contenido en sólido de un 5 a 20 por ciento en peso diluyendo con agua desionizada. El depósito se realiza a temperaturas de 15 a 40°C en el curso de 1 a 2 minutos, a valores pH del baño de 7,0 a 9,0 y bajo una tensión de depósito de entre 50 y 500 voltios. Después de enjuagar la película depositada sobre el cuerpo conductor de electricidad se

endurece ésta por 10 a 30 minutos a 160 a 220°C, preferentemente 20 minutos a 170 a 200°C.

La reticulación del aglutinante durante el esmaltado se realiza esencialmente por vía del grupo alcanolaminometilo; se
5 supone que también el grupo dialquilaminoetilo participa en esta reacción mientras que los grupos isocianato bloqueados generalmente contribuyen muy poco a la reticulación. Ellos captan más bien la aminas que escapan durante el esmaltado, por lo que tiene lugar un intercambio nucleófilo entre la
10 amina y el agente de bloqueo, separándose el agente de bloqueo ecológicamente menos perjudicial, es decir de preferencia un alcohol alifático inferior. En segundo plano también existe la posibilidad de que la amina atacase el enlace uretánico entre el poliisocianato y el aglutinante, separándose un compuesto
15 de diurea.

Los agentes de recubrimiento según la invención al aplicarlos sobre los sustratos proporcionan capas con buenas propiedades mecánicas; tienen sobre todo una buena dureza y resistencia al rayado, al igual que una buena elasticidad y adherencia. Además
20 son sumamente resistentes a los disolventes y sobre todo en el ensayo de pulverización de sal.

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

Ejemplos

- A. Reacción del fenol polivalente conteniendo grupos etéreos(a₂) con el poliisocianato parcialmente bloqueado:

5 985 partes de bisfenol A, 118,5 partes de fenol y 1050 partes del diglicidiléter a partir de pentaeritrita y epiclorhidrina (valor epoxídico alrededor de 0,57) se hacen reaccionar 2 horas a 180°C, se diluyen luego con 550 partes de tolueno y se enfrían a 80°C.

10 A 375 partes de este producto se agregan a 80°C gota a gota 300 partes de un toluilendiisocianato semibloqueado (a partir de 174 partes de toluilendiisocianato y 130 partes de 2-etilhexanol). A continuación, se agita 1 hora a 120°C; finalmente se ajusta con 185 partes de isobutanol un contenido en sólido de un 70,5%.

- 15 B. Reacción de la resina epoxídica B con poliisocianato parcialmente bloqueado:

20 1. A 300 partes de toluilendiisocianato semibloqueado con 2-etilhexanol se añaden lentamente 262,5 partes del diglicidiléter de pentaeritrita y se hace reaccionar por 4 horas a 80°C. El producto viscoso, de color amarillo oscuro se diluye con isobutanol a un contenido en sólido de un 80%. Posee un valor epoxídico de 0,21.

2. Se hacen reaccionar 262,5 partes del diglicidiléter de pentaeritrita con 248 partes de un diisocianato semibloqueado (a partir de 174 partes de toluilendiisocianato y 74 partes de n-butanol) en la forma descrita bajo 1. y se ajusta a un contenido sólido de un 80%. El valor epoxídico asciende a 0,29.

C. Obtención del aglutinante:

1. Bajo una atmósfera de nitrógeno se hacen reaccionar 130 partes de dietanolamina (b_1), 105,6 partes de di-n-butilamina (b_2), 187,5 partes de bisfenol A (a_1), así como 340 partes del producto conteniendo grupos uretano del ejemplo A (a_2) y 69 partes de paraformaldehído (c) en 163 partes de isobutanol por 3 horas a 70°C. Se forma la base Mannich (A).

A continuación, se agregan 157 partes del diglicidiléter a partir de bisfenol A y epíclorhidrina (valor epoxídico: 0,2) (B) y 80 partes del diglicidiléter de pentaeritrita (valor epoxídico: 0,57) (B) y se hacen reaccionar 5 horas a 70°C. El aglutinante tiene un contenido sólido de un 68%.

2. 136,8 partes de dietanolamina (b_1), 113 partes de di-n-butilamina (b_2), 69 partes de paraformaldehído (c), 197,3 partes de bisfenol A (a_1) en 105 partes de isopropanol y 79 partes

de isobutanol se hacen reaccionar bajo una atmósfera de nitrógeno durante 3 horas a 80°C. A la base Mannich (A) obtenida se agregan 272 partes de producto del ejemplo B, 1 (B conteniendo grupos uretano) y 180 partes del diglicidil-
5 éter de bisfenol A (B exento de grupos uretano) en 100 partes de isobutanol y se hacen reaccionar 5 horas a 70°C. El contenido sólido asciende a un 68,5%.

3. Tal y como se describe en el ejemplo C.2. se prepara un aglutinante, empleando 300 partes del componente B conteniendo grupos uretano del ejemplo B.2. (en lugar de B.1.),
10 que posee un 69% de sustancia sólida.

4. Ejemplo comparativo:

Se trabaja como en el ejemplo C.1., empleando, sin embargo, en lugar del producto conteniendo grupos uretano según el
15 ejemplo A la cantidad equivalente del mismo componente (a₂) no modificado con uretano.

D. Electrograbado por inmersión:

Para la obtención de baños de barniz al 10% se protonan 0,4 l de los aglutinantes según los ejemplos C con 1,25% de ácido
20 acético y se completa añadiendo agua completamente desalada a 4 l.

Con estos baños se recubren chapas de acero, una vez inmediatamente después de haberlos obtenido y una vez al cabo de un envejecimiento de 13 días a 30°C, en forma catódica con 100 V a bien 350 V. El espesor de capa está comprendido entre 10 y 15 μm . A continuación se esmalta 20 minutos a 190°C en una estufa cerrada. Para ensayar la separación de amina se abre la puerta de la estufa un instante durante el esmaltado y se evalúa la intensidad del olor a amina:

- nota 0 : ningún olor
- 10 nota 1 : ligero olor
- nota 2 : notable olor
- nota 3 : fuerte olor

Los resultados figuran en la tabla.

Tabla

aglutinante según el ejemplo	pH inmediatamente al cabo de 13 días	valor conductor (Siemens cm^{-1}) inmediatamente al cabo de 13 días	contenido en nitrógeno	TDI adicionado	separación de amina inmediatamente al cabo de 13 días
C 1	8,4	$0,81 \cdot 10^{-3}$	3,43%	3,5%	1 2
C 2	8,3	$0,68 \cdot 10^{-3}$	3,55%	7,7%	1 2
C 3	8,0	$0,87 \cdot 10^{-3}$	3,35%	8,9%	1 1
C 4 (ejemplo comparativo)	8,2	$0,82 \cdot 10^{-3}$	3,43%	-	3 3

Tab

aglutinante según el ejemplo	pH inmedi- atamente	al cabo de 13 días	valor c inmedi- atament
C 1	8,4	8,6	0,81-10
C 2	8,3	8,6	0,68-10
C 3	8,0	8,4	0,87-10
C 4 (ejemplo comparativo)	8,2	8,4	0,82-10

Tabla

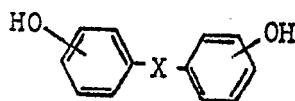
abo 3 días	valor conductor (Siemens cm^{-1})		con- tenido en ni- trógeno	TDI adi- cionado	separación de amina	
	inmedi- atamente	al cabo de 13 días			inmedi- atamente	al cabo de 13 días
	0,81-10 ⁻³	0,78-10 ⁻³	3,43%	3,5%	1	2
	0,68-10 ⁻³	0,68-10 ⁻³	3,55%	7,7%	1	2
	0,87-10 ⁻³	0,62-10 ⁻³	3,35%	8,9%	1	1
	0,82-10 ⁻³	0,80-10 ⁻³	3,43%	-	3	3

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.

REIVINDICACIONES

5 1.- Procedimiento para preparar aglutinantes de barniz, esencialmente libres de grupos epoxídicos, caracterizado porque comprende hacer reaccionar: A) un 25 a 90 por ciento en peso de bases Mannich a partir de (a₁) fenoles polivalentes, exentos de grupos etéreos que contienen dos o más anillos aromáticos y/o (a₂) fenoles mono o polivalentes conteniendo grupos etéreos que contienen dos o más anillos aromáticos, (b₁) aminas secundarias que contienen uno o dos grupos hidroxialquilo mezcladas con (b₂) dialquil o dialcoxialquilaminas secundarias, y (c) formaldehído o compuestos formando formaldehído, y B) un 75 a 10 por ciento en peso de resinas epoxídicas; y porque por lo menos una parte de las bases Mannich A) y/o de las resinas epoxídicas B) llevan grupos hidroxilo en enlace alifático, que han sido transformados en grupos uretano por reacción con poliisocianatos parcialmente bloqueados.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente (a₁) se emplean fenoles de la fórmula general



20 en la cual X significa un radical alifático bivalente, lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono a SO₂, SO, O ó CH₂-NR-CH₂ (con R = radical alquilo con 1 a 6 átomos de carbono).

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, e

terizado porque el componente (a_1) es bisfenol A.

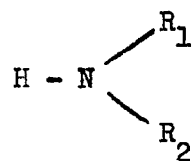
4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente (a_2) se emplea un producto de reacción obtenido a partir de diglicidiléteres del bisfenol A o alcoholes alifáticos bi hasta tetra
5 valentes con bisfenol A y en caso dado fenol.

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes (a_1) y (a_2) se uti
lizan en una proporción en peso de 1 : 0,1 hasta 1 : 5.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente (b_1) se emplean
10 dialcanolaminas de alcoholes con 2 a 6 átomos de carbono.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (b_1) es dietanolamina.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente (b_2) se utiliza por
15 lo menos un compuesto de la fórmula general



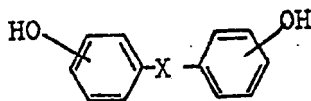
en la cual R_1 y R_2 son iguales o diferentes y representan
20 un radical alifático lineal o ramificado con 2 a 10 átomos de carbono que en caso dado contiene grupos alcoxi.

9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (b_2) es di-n-butilamina.

10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes (b_1) y (b_2) se emplean
25 en una proporción en peso de 1 : 10 hasta 1 : 0,1.

11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los componentes (a) y (b) se emplean en una proporción molar de 1 : 0,75 hasta 1 : 3, y porque la cantidad del componente (c) asciende a 1 mol, como mínimo, referido a 1 mol de (b).

12.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente B) se utilizan los productos de reacción a partir de fenoles polivalentes de la fórmula general



10

en la que X tiene el significado arriba indicado, o alcoholes alifáticos bi hasta tetravalentes con epiclorhidrina.

13.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente B) es un producto de reacción de bisfenol A o pentaeritrita con epiclorhidrina.

15

14.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el componente A) se hace reaccionar con el componente B) preferentemente de forma que por un grupo hidroxilo fenólico del componente A) se utilizarán 0,2 a 0,9 grupos epoxídicos del componente B).

20

15.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los grupos hidroxilo alifáticos del componente (a₂) de la base Mannich A) y/o de la resina epoxídica B) se hacen reaccionar preferentemente con poliisocianatos parcialmente bloqueados, eligiendo una proporción cuantitativa tal que por un mol de nitrógeno básico contenido en el aglutinante terminado se empleará 0,01 a 1,0,

25

preferentemente 0,05 a 0,5 moles de grupos uretano.

16.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como poliisocianatos parcialmente bloqueados se utilizan diisocianatos aromáticos que están bloqueados con alcoholes alifáticos.

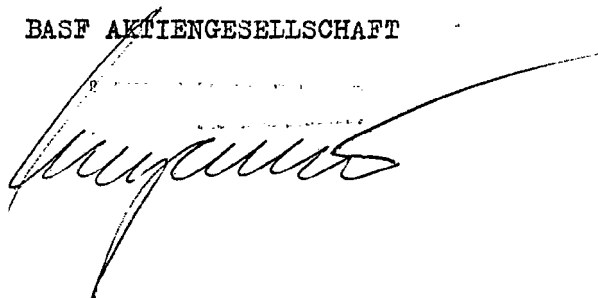
17.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliisocianato parcialmente bloqueado es un toluilendiisocianato que está enmascarado con 1 mol de un monoalcohol alifático con 2 a 8 átomos de carbono.

18.- Procedimiento para preparar aglutinantes de barniz, esencialmente libres de grupos epoxídicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 25 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 11 de Mayo de 1973

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

A large, stylized handwritten signature in black ink, written over the printed name of the company.