

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.

NUMERO	476010
FECHA DE PRESENTACION	14 DIC. 1977

10 ES 11 21 22

10 A1

5 MAR. 1979

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES:	22 FECHA	23 PAIS
31 NUMERO		
P 27 55 906.4	15 de diciembre de 1.977	Rep. Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 09 D	

64 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN AGLUTINANTE DE BARNIZ

71 SOLICITANTE (S)
BASF AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
6700 Ludwigshafen, República Federal Alemana.

75 INVENTOR (ES)
Dr. FRITZ ERDMANN KEMPTER., Dr. EBERHARD SCHUPP

76 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de aglutinantes de barniz haciendo reaccionar bases Mannich con resinas epoxídicas, así como al empleo de los mismos en forma diluible con agua, que se obtiene mediante protonación con un ácido, como aglutinantes de barniz catiónicos de inmersión.

Ya se ha propuesto una serie de sistemas de aglutinantes catiónicos para barnices de electrorecubrimiento por inmersión, por ejemplo en las publicaciones de solicitud de patente alemana DOS 20 33 770, DOS 21 63 143, DOS 20 57 799, DOS 19 30 949 y DOS 22 52 536, que presentan buenos resultados con respecto a la protección a la corrosión o la capacidad de recubrimiento completo, pero que no son satisfactorios tomando en consideración la totalidad de las propiedades de aglutinante.

Una gran desventaja de los sistemas conocidos reside en que no se pueden elaborar en la región de entre pH 7 y 9 que se usa en el electrorecubrimiento por inmersión anódico (véase "Electrodeposition of Coatings", Advances in Chemistry, Series 119, p. 100 - 127, American Chemical Society, Washington 1973 e Industrial Finishing, vol. 49, no. 8, 1973, p. 18 - 23).

Otra desventaja es que la reacción de reticulación indicada no está ajustada a la región pH deseada y solamente se observan

estabilidades de baño mediocres, lo que puede resultar en que las temperaturas de baño han de mantenerse bajos, por ejemplo $< 25^{\circ}\text{C}$, medida que requiere un enfriamiento más intensivo.

5 En las publicaciones de solicitud de patente alemana DOS 23 20 301, 23 57 075, 24 19 179 y 25 54 080 se describen aglutinantes catiónicos para barnices de electrorecubrimiento por inmersión que se destacan sobre todo por proporcionar una excelente protección a la corrosión, y que se pueden depositar en la región
10 de pH por encima de 7. Se trata de productos de reacción de bases Mannich, a partir de fenoles condensados, aminas secundarias y formaldehído, con resinas epoxidicas.

La desventaja de estos aglutinantes es que no pueden elaborarse
15 en todos los casos directamente con los pigmentos y cargas que se suelen emplear en la obtención de barniz, sino que es preciso tratar los pigmentos y cargas en un paso anterior con reticulantes apropiados.


20 Por lo tanto, la presente invención se propuso presentar un procedimiento para la obtención de aglutinantes de barniz especialmente aglutinantes catiónicos para barnices de electrorecubrimiento por inmersión que se hallan considerablemente mejorados frente al estado de la técnica y que tienen propiedades que
25 complen con todos los requisitos, especialmente en cuanto a la

reticulabilidad frente a pigmentos y cargas.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la obtención de un aglutinante de barniz esencialmente libre
5 de grupos epoxídicos, caracterizado porque se hacen reaccionar

(A) bases Mannich a partir de

(a₁) como mínimo un fenol condensado libre de grupos
etéreos que contiene al menos dos grupos hidroxilo
fenólicos por molécula
10

(a₂) como mínimo, un homo o copolimerizado de butadieno
o isopreno que contiene al menos un grupo HO- por
molécula, y con un peso molecular medio de entre
500 y 6000,

(a₃) como mínimo, una amina secundaria que contiene al
15 menos un grupo hidroxialquilo por molécula, o una
mezcla de tales aminas secundarias con otra amina
secundaria

y

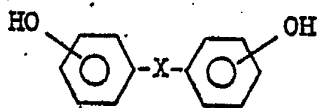
(a₄) formaldehído o un compuesto que suministra formaldehído
20

con

(B) por lo menos una resina epoxídica.

Se prefiere en especial un procedimiento para la obtención de
25 tales aglutinantes de barniz que contienen como componente (a₂)

un producto de reacción preparado a partir de un homo o copolimerizado de butadieno con un peso molecular medio de entre 500 y 6000, preferiblemente un aceite de polibutadieno que contiene enlaces dobles en 1 y 2 y un fenol polinuclear
5 de la fórmula general



estando los grupos hidroxilo en posición orto y/o para con respecto a X y representando X un radical alifático bivalente, lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono, en presencia de un catalizador ácido, así como tales aglutinantes en cuya obtención se hace reaccionar 40 a 90% en peso del componente (A) con 10 a 60% en peso del componente (B).

15

Resulta particularmente ventajoso protonar los aglutinantes de barniz preparados según la invención posteriormente y en forma acostumbrada con un ácido.

20

Otro objeto de la invención es el empleo de los aglutinantes de barniz obtenidos según la invención en forma protonada para el electrorecubrimiento por inmersión catódica de superficies conductoras de electricidad.

25

Una ventaja especial de los aglutinantes catiónicos para barnices

de electrorecubrimiento por inmersión reside en que para elaborarlos electroforéticamente en forma convencional solamente se tienen que protonar con cantidades especialmente pequeñas de un ácido, p.ej. ácido acético (1,0 a 2,0% en peso, referido a la resina sólida) para obtener dispersiones estables o coloidales con valores pH preferidos de entre 7,0 y 10,0.

Otra ventaja especial que tienen las películas de barniz preparadas a partir de los aglutinantes de la invención es su estabilidad a los disolventes, su elevada dureza y elasticidad y su excelente protección a la corrosión sobre chapas de hierro pretratados con cinc y fosfato de hierro (p.ej. [®] Bonder 125, 1040 de la Metallgesellschaft).

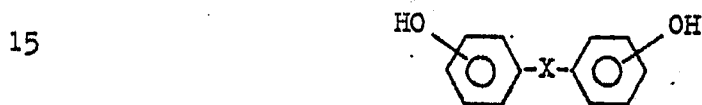
Otra ventaja sorprendente de los aglutinantes de barniz preparados según la invención que contienen enlaces dobles olefinicos reside en que son fáciles de reticular cuando se trituran con los pigmentos y cargas, y esto vale en particular para los aglutinantes protonados en un medio acuoso, y en que son bien compatibles, p.ej. con poliaceites, tal y como se describen en la solicitud de patente P 26 36 797.5. Además, los aglutinantes de la invención se destacan porque se depositan uniformemente sobre un gran número de diferentes metales o metales pretratados de diferente forma.

Acerca de los componentes empleadas para la obtención de los vehículos de barniz eléctrico de inmersión objeto de la invención puede decirse lo siguiente:

5 (A) Obtención de la base Mannich

(a₁) Como fenoles condensados libres de grupos éter que contienen, como mínimo dos grupos hidroxilo fenólicos por molécula entran en consideración los fenoles polivalentes que contienen uno o varios radicales aromáticos, preferentemente bisfenol A o novolaca.

Son especialmente apropiados como componente (a₁) los fenoles de la fórmula general



20 en la cual los grupos OH están en posición orto y/o para con respecto a X y X representa un radical alifático bivalente lineal o ramificado con 1 a 3 átomos de carbono o significa $>SO_2$, $>SO$, $C=O$ y $-O-$; se presta especialmente el bisfenol A. Además son apropiados los derivados alquilo de los fenoles condensados arriba mencionados.

25 Para obtener los aglutinantes de la invención se presta

como componente (a_1) también un producto de condensación Mannich a partir de, como mínimo, un fenol y/o alquilfenol, una amina primaria y formaldehído o compuesto que suministra formaldehído, tal y como se describe en la solicitud de patente alemana P 27 11 385.5.

5

Los fenoles apropiados para la obtención de estos productos de condensación Mannich son fenol o alquilfenoles, preferiblemente monoalquilfenoles con 1 a 18, especialmente 3 a 12 átomos de carbono en el radical alquilo lineal, ramificado o cíclico, tal como hexilo, nonilo, dodecilo, terc.-butilo y fenilfenol. Se prefiere el nonilfenol (p.ej. también nonilfenol técnico con un 85% de 4-nonilfenol) y el p-terc.-butilfenol y mezclas de estos alquilfenoles con fenol. También son apropiados los 3-alkilfenoles, p.ej. el cardanol que se puede obtener del aceite de la cáscara de nuez de anacardo. Una parte del fenol insustituido también puede estar reemplazado por bisfenol A. Como aminas primarias entran en consideración las monoalquilaminas con 2 a 13, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono en el radical alquilo lineal, ramificado o cíclico, p.ej. butilamina, hexilamina, octilamina y homoalquilaminas sustituidas por hidroxilo o alcoxilo, tales como monoetanolamina y monoisopropanolamina, 2-alcoxi-etilaminas, tales como 2-metoxietilamina y 2-etoxietilamina, y mezclas de estas aminas mencionadas.

10

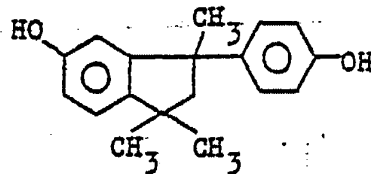
15


20

25

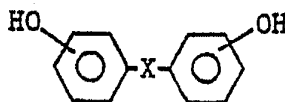
Para obtener estos productos de condensación Mannich que se usan como componente (a₁) se hace reaccionar (alquil)-fenol, amina primaria y formaldehído o compuesto que suministra formaldehído, convenientemente, en una cantidad de, como
5 mínimo, 1 mol de amina primaria para cada 2 moles de alquil-fenol, y, como mínimo, 2 moles de fenol.

Como componente (a₁) se prestan además los derivados de indano que contienen grupos fenólicos según la patente estado-
10 unidense 2 979 534, tales como



15 (a₂) Como componente (a₂) se usan según la invención homo o copolimerizados de butadieno o isopreno que contienen, como mínimo, un grupo HO- por molécula, con un peso molecular medio de entre 500 y 6000.

20 Tales productos se preparan, convenientemente, haciendo reaccionar homo o copolimerizados de butadieno o isopreno con fenoles polinucleares de la fórmula general



25

en la cual X es un radical alifático bivalente lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono, en presencia de catalizadores ácidos, p.ej. ácidos sulfónicos, tales como ácido p-toluenosulfónico, y ácidos Lewis, a temperaturas de 150 a 250°C, preferentemente 160 a 190°C.

Los polimerizados que son apropiados para la obtención del componente (a₂) son polibutadieno, poliisopreno, copolimerizados del butadieno, p.ej. aquellos con estireno que contienen incorporados al menos un 50% de butadieno, preferentemente aceites de polibutadieno que contienen enlaces dobles en 1,2 y, en caso dado, enlaces dobles en 1,4. Los pesos moleculares medios de los aceites de polibutadieno preferidos están comprendidos entre 600 y 6000, especialmente entre 900 y 3000.

El contenido de enlaces dobles 1,2 y 1,4 de estos aceites de polibutadieno puede variar en un amplio margen. Entran en consideración, por ejemplo, los aceites de polibutadieno con un 20 a 40% de enlaces dobles 1,2 y un 70 a 80% de enlaces dobles 1,4 con aprox. 40 a 50% de estructura trans y un 20 a 30% de estructura cis, o aquellos con un 40 a 50% de enlaces dobles 1,2 y un 50 a 60% de enlaces dobles 1,4 con un 15 a 25% de estructura trans y un 10 a 20% de estructura cis y un 15 a 20% de estructura cíclica, o aceites de polibutadieno con aprox. un 20% de enlaces dobles 1,2 y aprox. un 80% de enlaces dobles 1,4 con aprox. 60% de estructura

trans y aprox. 20% de estructura cis, así como aceites de polibutadieno con más de un 90% de enlaces dobles 1,2 y menos de un 10% de enlaces dobles 1,4. También son apropiados los aceites de polibutadieno que contienen otros grupos funcionales, p.ej. grupos OH.

Los aceites de polibutadieno que contienen enlaces dobles 1,2 se hacen reaccionar con los fenoles polivalentes de la fórmula arriba indicada en caso de catálisis ácida en presencia de



como agente intermedio.

15 El fenol que se forma en la reacción se elimina mediante destilación, pero también se puede introducir en una reacción nueva, p.ej. una segunda condensación dando bisfenol A o reacciones tal y como se describen en la solicitud de patente alemana P 27 11 385.5 arriba citada.

20 Generalmente, los aceites de polibutadieno se hacen reaccionar con los fenoles polinucleares de la fórmula indicada en una relación cuantitativa de 1:0,2 hasta 1:8, preferiblemente 1:0,5 hasta 1:3. Como componente (a₂) se prefieren especialmente los productos de reacción a partir de aceite de poli-
25 butadieno y bisfenol A.

5 El componente (a_2) que contiene grupos fenilo una vez obtenido también se puede modificar por reacción ulterior (polimerización térmica y/o ciclización). Esta reacción ulterior en presencia o ausencia de oxígeno se realizará, convenientemente, a temperaturas de 120 a 200°C.

10 El punto o bien intervalo de plastificación del componente (a_2) puede variar en un margen relativamente amplio. Puesto que los puntos de plastificación preferidos ascienden a 25 hasta 100°C, los derivados de fenol (a_2) son sustancias viscosas hasta sólidas a temperatura ambiente.

15 Para obtener el componente (a_2) son suficientes pequeñas cantidades de un catalizador ácido (0,02 hasta 0,5, preferiblemente 0,04 hasta 0,25% en peso referido a toda la preparación). No es necesario eliminar el catalizador ya que en la obtención o elaboración del aglutinante de la invención no afecta las propiedades del mismo.

20 En la mayoría de los casos, el componente (a_2) contiene después de la destilación reducidas partes de fenol o bis-fenol A (10%); pero generalmente no es preciso eliminar estas cantidades restantes mediante destilación con vapor de agua.

25

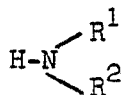
5 Como componente (a_2) se prestan además los productos de reacción de aceites que contienen grupos epoxídicos y/o aceites de polibutadieno con fenoles y/o fenoles polinucleares, p.ej. bisfenol. Sin embargo, estos productos se diferencian de aquellos arriba descritos por un contenido esencial en grupos etéreos. El componente (a_2) contiene enlaces dobles olefinicos.

10 (a_3) Como aminas secundarias (a_3) que contienen al menos un grupo hidroxialquilo, son apropiados por ejemplo las alquil-etanolaminas o alquilisopropanolaminas con 1 a 6 átomos de carbono en el grupo alquilo. Pero se prefieren las di-alcanolaminas, especialmente la dietanolamina y mezclas de estas (di-)alcanolaminas con aminas secundarias.

15

Las aminas secundarias (a_3) que están incorporados en las bases Mannich (A) como grupos dietanolaminometilo o alquil-etanolaminometilo son decisivas para el grado de dispersabilidad de los aglutinantes en la región pH deseada de 6,0 a 20 10,0 y para la reticulación del sistema.

25 Como alquilaminas que pueden emplearse conjuntamente con las aminas que contienen grupos hidroxialquilo para la obtención de las bases Mannich (A), son apropiadas aquellas de la fórmula general



5 en la cual R^1 y R^2 son iguales o diferentes y significan un radical alifático lineal o ramificado con 1 a 14 átomos de carbono que puede contener grupos alcoxi. Aminas secundarias apropiadas de este tipo son, p.ej. di-n-butilamina, di-n-propilamina, diisopropilamina, di-n-pentilamina, di-n-héxilamina, di-n-octilamina, di-2-etilhexilamina y di-2-alcoxi-etilaminas, p.ej. di-2-metoxi-etilamina, di-2-etoxi-etilamina o di-2-butoxi-etilamina, y aquellas en las cuales R^1 y R^2 están unidos para formar un anillo, como p.ej. morfolina o piperidina.

15 De estas aminas secundarias que pueden usarse adicionalmente se prefiere la di-n-butilamina, di-n-hexilamina y di-n-octilamina, la di-2-etilhexilamina y las di-2-alcoxi-etilamina y mezclas de las mismas. El efecto de estas aminas secundarias (a_3) reside en primer lugar en que influyen favorablemente sobre las propiedades de estabilidad de los aglutinantes, y además contribuyen a la igualación y "plastificación interna" de las capas de barniz obtenidas de estos aglutinantes.

25 Las aminas secundarias (a_3) a raíz de su obtención pueden contener partes de aminas primarias correspondientes, pero el contenido en éstas últimas generalmente no deberá ser

superior a un 10% en peso de la amina secundaria.

- 5 (a₄) Como formaldehído a bien compuesto que suministra formaldehído se emplean, preferentemente, soluciones de formaldehído alcohólicas, p.ej. butanólicas, o paraformaldehído o mezclas de los mismos.

10 Las bases Mannich (A) se preparan según los métodos descritos en la literatura, como p.ej. en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, tomo XI/1, p. 731, 1957. Se elige un disolvente que corresponde a las relaciones de polaridad modificadas. Es conveniente emplear junto con los disolventes polares alcoholes superiores, cicloalifáticos o alquilaromáticos.

- 15 Las relaciones cuantitativas de las sustancias básicas empleadas vienen determinadas por las propiedades que se desean lograr en cada caso, ascendiendo la relación ponderal del componente (a₁) al componente (a₂) a 1:0,05 hasta 1:6, preferiblemente 1:0,3 hasta 1:3, y la relación ponderal de las aminas secundarias que
20 contienen grupos hidroxilo a las otras aminas secundarias a 3:1 hasta 1:3.

25 Las relaciones cuantitativas de las sustancias de partida (a₁), (a₂) y (a₃) para la obtención de la base Mannich (A), convenientemente, se elegirán de manera que para cada equivalente de grupos

hidroxilo fenólicos de la mezcla de los componentes (a_1) y (a_2) hayan aprox. 0,3 hasta 2,0, preferiblemente 0,5 hasta 1,5 moles del componente (a_3).

- 5 La cantidad en (a_4) a utilizar para la obtención de la base Mannich (A) asciende a 1 mol, como mínimo, por 1 mol de (a_3).

Variando las relaciones cuantitativas de las aminas secundarias se pueden ajustar las propiedades del baño de inmersión eléctrico y de la capa en la forma deseada. Por vía de la relación cuantitativa elegida de la dietanolamina o alquiletanolamina y la, 10 di-n-butilamina, di-n-hexilamina, di-2-etilhexilamina, di-n-octilamina y di-2-alcoxietilamina puede ajustarse la dispersabilidad del aglutinante, la reactividad, igualación, reticulación, elasti- 15 cidad y protección a la corrosión.

Una forma particularmente preferida de realizar la presente invención consiste en que las bases Mannich se preparan con un compuesto que suministra formaldehído, p.ej. paraformaldehído, en 20 cantidades prácticamente equivalentes a la proporción en amina empleada, pero generalmente no superiores a un exceso de un 25%, en un alcohol, tal como isopropanol o isobutanol, y se hace reaccionar el componente (A) directamente, es decir sin hacerlo reaccionar posteriormente con formaldehído adicional, con el 25 componente (B).

Generalmente se regulará la reacción del componente (A) con el componente (B) de tal forma que los aglutinantes de la invención formados tengan un peso molecular medio de 800 a 5000, preferiblemente 1000 a 3000.

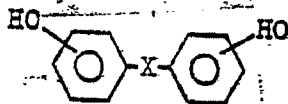
- 5 La reacción del componente (A) con el componente (B) se realiza, generalmente a una temperatura de 20 a 100°C, preferiblemente 60 a 80°C, de preferencia en un disolvente orgánico, como p.ej. alcoholes con 3 a 16 átomos de carbono en el grupo alquilo y glicol-
10 éteres, así como alquilaromáticos, p.ej. tolueno etc. y cicloalifáticos.

- Las bases Mannich (A) también se pueden hacer reaccionar con más formaldehído, por ejemplo formando nóvolaca, pero tomando
15 en consideración el contenido restante en formaldehído del aglutinante, no es recomendable que el contenido en formaldehído sea mayor que 2,5 a 5,0% en peso, referido a la base Mannich (A).

- Para la obtención de los aglutinantes eléctricos de inmersión según la invención, los productos de condensación Mannich (A) se
20 hacen reaccionar en una cantidad de 40 a 90% en peso, preferiblemente 50 a 90% en peso, con 10 a 60% en peso, preferiblemente 10 a 50% en peso de resina epoxídica (B), pudiéndose ajustar mediante el grado de eterificación de los componentes fenólicos (a₁ y a₂) con la resina epoxídica (B) sobre todo las carac-
25 terísticas de estabilidad pero también otras propiedades esen-

ciales, como p.ej. las resistencias al voltaje de ruptura.

(B) Como resinas epoxídicas entran en consideración los compuestos de poliepóxido convencionales, preferentemente los compuestos poliepoxídicos con 2 a 3 grupos epoxídicos en la molécula, como p.ej. los productos de reacción de fenoles polivalentes, especialmente aquellos que corresponden a la fórmula indicada bajo (a₁)



con epiclorhidrina, pero también los productos de reacción arriba mencionados de alcoholes polivalentes, p.ej. pentaeritrita, trimetilolpropano o glicerina con epiclorhidrina. Son apropiados todos los di o polioles con o sin grupos etéreos que después de introducir el radical glicídilo todavía poseen grupos OH libres o que son completamente exentos de grupos OH alcohólicos. Además, son apropiados los productos de reacción que contienen grupos epoxídicos de resinas epoxídicas con aminas secundarias o glicoléteres que contienen grupos hidroxilo; además, resinas epoxídicas que contienen incorporadas heteroátomos, tales como azufre. Se prestan asimismo las resinas epoxídicas mencionadas bajo (a₂) y las resinas epoxídicas que contienen grupos uretanos bloqueados, tal y como se describen en las publicaciones de solicitud de patente alemana DOS 25 54 080 y 25 41 801. En general son apropiadas todas las sustancias resinosas que contienen

grupos 1,2-epoxídicos y que se derivan de la clase de las resinas de poliacrilato, poliéter, poliéster y poliuretano y de aceites de polibutadieno y otros aceites.

5 Otros compuestos apropiados a base de resinas con grupos epoxídicos son los diepoxidos, tal y como se describen en la memoria de patente estadounidense 3 365 471, las resinas epoxídicas de hidantoína, 1,1-metilen-bis-5 sustituida (patente EEUU 3 391 097), los diepóxidos con bisimidias (patente EEUU 3 450 711), los óxidos
10 de aminometildifenilo (patente EEUU 3 312 664), los compuestos de N,N'-diglicidilo alifáticos y heterocíclicos (p.ej. según la patente EEUU 3 503 979), los aminoepoxifosfonatos (patente británica 1 172 916), los 1,3,5-triglicidil-isocianaratos y otros materiales conocidos de la técnica que contienen grupos epoxídicos.

15

Con el fin de asegurar la mayor funcionalidad del componente (B) que se prefiere para la formación de resina a partir de los componentes (A) y (B), (B) puede hacerse reaccionar con diisocianatos, tales como hexameten-diisocianato, toluilendiisocianato o poliisocianato. Por ejemplo los compuestos epoxídicos que poseen un grupo epoxídico, pero también otros grupos funcionales, p.ej. grupos OH se pueden hacer reaccionar con diisocianatos. En caso dado las resinas epoxídicas se
20 pueden hacer reaccionar ulteriormente con di y poliisocianatos
25 parcialmente bloqueados.

Para los aglutinantes preparados según la invención es menester que contengan radicales o-alcanol-aminometilfenol, p.ej. radicales o-dietanolaminometilfenol y en caso dado radicales dialquil-aminometilfenol.

5

En la reacción de la base Mannich (A) con las resinas epoxídicas (B) puede suponerse como reacción principal una eterificación autocatalizada de los grupos hidroxilo fenólicos por los grupos epoxídicos.

10

El producto de reacción de la invención formado de los componentes (A) y (B) es esencialmente libre de grupos epoxídicos y en el momento de su elaboración no deberá contener más de 0,5 grupos epoxídicos por molécula de producto de reacción. En caso dado se pueden eliminar los grupos epoxídicos excesivos contenidos en el aglutinante después de su obtención mediante mercaptanos y/o ácidos.

15

20

Los aglutinantes de barniz preparados según la invención pueden contener como aditivos los aceites de polibutadieno ya mencionados u otros aceites de hidrocarburo y compuestos que presentan grupos uretano bloqueados, tal y como se describen p.ej. en las solicitudes de patente P 27 11 425.6 y P 27 55 907.5. Se prestan, además, los aglutinantes según la publicación de solicitud de patente alemana 26 06 831. Los aglutinantes de barniz se pueden

25

aplicar mezclados con los disolventes de barniz convencionales, tales como alcoholes de una cadena de 4 a 16 átomos de carbono, p.ej. isopropanol, decanol, n e iso-butanol, alquilaromáticos, p.ej. tolueno y cicloalifáticos, o diluidos con (mezclas de) disolventes orgánicos acuosos, en caso dado conjuntamente con pigmentos, 5 cargas y agentes auxiliares convencionales, empleándose los métodos de barnizado convencionales, tales como pulverización, inmersión, inundación, sobre el sustrato a recubrir o bien a barnizar, como p.ej. sobre madera, metal, vidrio o cerámica, se 10 secan y se endurecen a temperaturas por encima de 170°C. Los recubrimientos así obtenidos se destacan, por ejemplo, por una elevada dureza y estabilidad a los disolventes.

Pero se prefiere emplear los aglutinantes de barniz de la invención en forma protonada con un ácido, como p.ej. ácido fosfórico y los derivados del mismo, preferentemente con ácidos 15 carboxílicos hidrosolubles, como p.ej. ácido acético, ácido fórmico, ácido láctico. El aglutinante de barniz protonado es diluible con agua y se puede elaborar aplicando los métodos de barnizado 20 convencionales arriba indicados, obteniéndose también en este caso recubrimientos con propiedades muy valiosos. Pero el grado de protonación deberá mantenerse lo más reducido posible.

El empleo preferido de los aglutinantes de barniz de la invención es el electrorecubrimiento catódico por inmersión de 25

superficies conductores de electricidad, p.ej. piezas metálicas, chapas etc. de latón, cobre, aluminio, hierro y acero que pueden estar pretratados, p.ej. fosfatados.

- 5 Las soluciones o dispersiones acuosas de los aglutinantes de barniz que están presente al menos parcialmente como sal de un ácido carboxílico hidrosoluble también pueden contener mezcladas otras sustancias auxiliares electroquímicamente depositables por cataforesis, tales como pigmentos, colorantes solubles, disol-
- 10 ventos, agentes que mejoran la igualación, estabilizadores, catalizadores de endurecimiento, antiespumantes, así como otras sustancias auxiliares y aditivos.

Los aglutinantes de barniz obtenidos según la invención se pueden

15 usar como resina soporte principal para el depósito eléctrico o como resina soporte en la fase de pigmento. Alternativamente la resina se puede usar en combinación con una pasta pigmentaria convencional como material soporte principal para la masa a depositar eléctricamente. Además puede usarse en una pasta

20 pigmentaria en combinación con una resina soporte conocida que contiene grupos poliamina, como resina soporte para el depósito catódico. Las resinas catódicamente depositables que contienen grupos amina son conocidas de manera que no hay que detallarlas. Las resinas apropiadas abarcan las resinas terciarias que con-

25 tienen sal de amina, citadas en la publicación de solicitud de

patente alemana DOS 26 03 666 y las resinas cuaternarias que contienen grupos de sal de amonio descritas en la memoria de patente estadounidense 3 839 252.

5 Para el electrorecubrimiento por inmersión catódica se ajusta el baño de barnizado, generalmente, a un contenido sólido de un 5 a 20% en peso, diluyéndolo con agua desionizada. El depósito tiene lugar a temperaturas de, generalmente, 15 a 40°C, durante un tiempo de 1 a 2 minutos y a valores pH del baño de 6,0 a
10 10,2, preferentemente pH 7,0 a 9,5, bajo una tensión de depósito de entre 50 y 500 voltios. Después de enjuagar la película que se ha depositado catódicamente sobre el cuerpo conductor de electricidad, se endurece ésta durante 10 a 30 minutos a 160 hasta 220°C, preferentemente 20 minutos a 180°C, hasta 200°C.

15

Los agentes recubridores de la invención catódicamente depositados proporcionan capas con excelentes propiedades mecánicas, tales como una elevada dureza y resistencia al rayado, y tienen al mismo tiempo muy buena elasticidad y una adherencia fija
20 sobre el sustrato.

Además, los recubrimientos obtenidos se destacan por ser altamente estables a los disolventes y en el ensayo de pulverización con sal.

25

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

5 Obtención de los polimerizados de butadieno que contienen grupos fenol (a_2):

($a_{2.1}$) 456 partes de bisfenol A y 250 partes de un aceite de polibutadieno con más de 90% de enlaces dobles 1,2 y un peso molecular medio de aprox. 1 100 se calientan a 10 170°C (bajo nitrógeno). A continuación, se agregan 1,4 partes de ácido tolueno-sulfónico disueltos en 4 partes de etilglicol. Ya que la reacción es exotérmica, es preciso enfriar con el fin de mantener la temperatura entre 180 y 190°C. Se comienza con la destilación bajo presión 15 reducida para eliminar el fenol formado, cuando una prueba del producto de reacción que se deja enfriar sobre un disco de vidrio permanece clara. Cuando se ha eliminado el fenol prácticamente por completo se diluye la resina con 224 partes de isobutanol. El contenido sólido asciende a un 20 70,7%.

($a_{2.2}$) Empleando un aceite de polibutadieno que contiene 40 a 50% de enlaces dobles en 1,2 y 50 a 60% de enlaces dobles en 1,4, un 15 a 25% de los cuales tienen una estructura 25 cis, 15 a 25% una estructura trans y 15 a 20% una

estructura cíclica, y que posee un peso molecular de aprox. 1300 se prepara en la forma descrita bajo (a_{2.1}) un aglutinante que contiene grupos fenólicos, observándose un menor aumento de temperatura. Después de diluir con 224 partes de isobutanol se obtiene una solución resinosa con un contenido sólido de un 69,6%.

(a_{3.2}) Empleando 304 partes de un aceite de polibutadieno que contiene 20 a 30% de enlaces dobles 1,2 y 70 a 80% de enlaces dobles 1,4, un 20 a 30% de los cuales tiene una estructura cis, 40 a 50% una estructura trans, con un peso molecular de aprox. 1500, se prepara en la forma descrita bajo (a_{2.1}) con 456 partes de bisfenol A un aglutinante que contiene grupos fenólicos, observándose una coloración térmica menos marcada que bajo (a_{2.1}). Después de diluir con 224 partes de isobutanol se obtiene una solución resinosa que tiene un contenido sólido de un 69,6%. La escala de color de yodo asciende a 200.

Ejemplo 1

Obtención de los aglutinantes de barniz de inmersión catódicamente depositables

140 partes de dietanolamina, 103 partes de di-n-butilamina,
194 partes del componente (a_{2.1}), 170 partes de bisfenol A y

72,5 partes de paraformaldehido en 107 partes de isobutanol se calientan 3 horas a 80°C. A continuación, se agregan 150 partes de un diglicidiléter a base de bisfenol A con un valor epoxídico de 0,2 y 277 partes de una solución isobutanólica al aprox. 80%
5 de la resina epoxídica que contiene grupos uretano, preparada según la DOS 25 41 801 y 60 partes de isobutanol y se hace reaccionar 5 horas y 70°C. A solución de aglutinante tiene un contenido sólido de un 74%.

10 Para obtener 2 l de baño de inmersión eléctrico al 10% se protonan 260 partes del aglutinante con 2,6 partes de ácido acético (al 99%) y se diluye con agua (valor pH 8,3). Después de agitar dos días a 25°C y agregar 8 ml de isodecanol se obtiene sobre chapas de acero fosfatadas con cinc e hierro, aplicando
15 una tensión de depósito de entre 300 y 360 V/2 min y recocer 20 minutos a 180°C, unas capas lisas de 15 a 16 μ .

Ejemplo 2

125 partes de dietanolamina, 82,5 partes de di-n-butilamina,
20 151,1 partes de bisfenol A, 198,5 partes del componente (a_{2.3}), 72,5 partes de paraformaldehido y 180 partes de isobutanol y 60 partes de tolueno se calientan 3 horas a 80°C. A continuación, se hacen reaccionar durante 5 horas a 70°C 55 partes de isobutanol, 114 partes de un diglicidiléter a base de bisfenol A con
25 un valor epoxídico de 0,2, 60 partes de un glicidiléter a base de

pentaeritrita con un valor epoxídico de 0,59 y 250 partes de una solución al 70% de una resina epoxídica que contiene grupos isocianato bloqueados. El aglutinante de la invención tiene un contenido sólido de un 74%.

5

La resina epoxídica que contiene grupos isocianato bloqueados se prepara como sigue:

De 516 partes del glicidiléter arriba mencionado del valor epoxídico 0,2 y 129 partes del glicidiléter del valor epoxídico 0,59 arriba mencionado disueltos en 90 partes de metilisobutilcetona y 30 partes de tolueno se elimina el agua mediante destilación. A la mezcla de resina prácticamente libre de disolvente se agregan 90 partes de metilisobutilcetona anhidra y, a continuación, se hace reaccionar 2 horas a 80°C con 518 partes de toluilendiisocianato semibloqueado según el ejemplo B a) de la DOS 25 41 801. El producto libre de grupos isocianato se diluye, a continuación, con 447 partes de etilglicol y presenta un contenido sólido de un 70%.

20

135 partes del aglutinante de la invención se protonan con 1,5% de ácido acético (al 99%) y una vez diluidos con agua completamente desmineralizada a 1 l dan un baño de barnizado al 10% con un valor pH de 7,95. Sobre sustratos fosfatados con cinc o hierro se obtienen, a 25°C y 150 V/2 minutos, recubrimientos que una vez

25

endurecidos (20 minutos a 180°C) proporcionan películas lisas de un grosor de 16 a 17 μ .

5 La dureza de péndulo (según König) asciende a 190, el valor Erichsen es de 8,3 mm; el ensayo de percusión (medido con aparato de entalladura Erichsen) dió en ambos lados 160 inch/pound.

El ensayo de corrosión (ensayo de pulverización de sal según la norma DIN 50 021) después de 10 días:

10

sobre Bonder 125	:	1 a 2 mm
Bonder 127 WL	:	2 a 3 mm
Bonder 101 WL	:	2 a 3 mm.

15

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.

20


25

Reivindicaciones

1. Procedimiento para la obtención de un aglutinante de barniz esencialmente libre de grupos epoxídicos, caracterizado porque se
5 hacen reaccionar

(A) bases Mannich a partir de

(a₁) como mínimo un fenol condensado libre de grupos
etéreos que contiene al menos dos grupos hidroxilo
fenólicos por molécula

10 (a₂) como mínimo, un homo o copolimerizado de butadieno
o isopreno que contiene al menos un grupo HO- per
molécula, y con un peso molecular medio de entre
500 y 6000,

15 (a₃) como mínimo, una amina secundaria que contiene al
menos un grupo hidroxialquilo por molécula, o una
mezcla de tales aminas secundarias con otra amina
secundaria

y

20 (a₄) formaldehído o un compuesto que suministra formaldehído
con

(B) por lo menos una resina epoxídica.

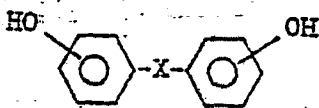
25

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como componente (a₂) se usa un producto de reacción que se obtiene haciendo reaccionar aceite de polibutadieno con fenol polinuclear en una relación cuantitativa de 1:0,2 hasta 1:8.

5

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque como componente (a₂) se usa un producto de reacción a partir de un homo o copolimerizado de butadieno de un peso molecular medio de entre 500 y 6000 con un fenol polinuclear de la fórmula general:

10



estando los grupos hidroxilo en posición orto y/o para con respecto a X y representando X un radical alifático bivalente, lineal o ramificado con 2 a 8 átomos de carbono, en presencia de un catalizador ácido.

15

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque 40 a 90% en peso del componente (A) se hace reaccionar con 10 a 60% en peso del componente (B) y en caso dado se agrega 0 a 40% en peso de otro u otros aglutinantes de barniz.

20

25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,

caracterizado porque como componente (a_3) se usa dietanolamina o una mezcla a partir de dietanolamina y otra amina secundaria.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,
5 caracterizado porque como componente (a_3) se usa una mezcla a partir de una amina secundaria que contiene grupos hidroxilo y otra alquilamina secundaria en la relación ponderal de 3:1 hasta 1:3.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,
10 caracterizado porque como componente (a_2) se usa un producto de reacción a partir de un aceite de polibutadieno que contiene enlaces dobles en 1,2 y bisfenol A.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,
15 caracterizado porque como componente (B) se usa una resina epoxídica que contiene grupos uretano parcialmente bloqueados.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,
20 caracterizado porque los componentes (a_1) y (a_2) se emplean en la relación 1:0,05 hasta 1:6.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores,
caracterizado porque para la obtención de la base Mannich (A) se emplea por grupo hidroxilo fenólico de la mezcla de los componentes (a_1) y (a_2) aprox. 0,3 hasta 2 moles del componente (a_3).
25

11.-Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la obtención de la base Mannich (A) se emplea, como mínimo, 1 mol del componente (a_4) por mol del componente (a_3).

5 12.-Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aglutinante de barniz se protona, a continuación, en forma acostumbrada con un ácido.

13.-Procedimiento para el electro-recubrimiento por inmersión catódica de superficies conductores de electricidad empleando
10 los aglutinantes de barniz preparados según una de las reivindicaciones anteriores.

14.-Procedimiento para la obtención de un aglutinante de barniz, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15 Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 DIC. 1978

BASE AKTIENGESELLSCHAFT

J. M. GOMEZ ACERO Y ROMERO

D. p. Firmado: J. Suarez Diaz

