

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 23536

(54) Procédé pour la réticulation de compositions de revêtement déposables par voie cathodique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). B 05 D 3/10; C 08 J 3/24; C 09 D 3/58, 5/40.

(22) Date de dépôt..... 16 décembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 17 décembre 1980, n° P 30 47 525.3.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 24 du 18-6-1982.

(71) Déposant : Société dite : AKZO NV, résidant aux Pays-Bas.

(72) Invention de : Hans Georg Zengel, Hilde Kersten et Helmut Mägerlein.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Bureau D. A. Casalonga, office Josse et Petit,
8, av. Percier, 75008 Paris.

Procédé pour la réticulation de compositions de revêtement déposables par voie cathodique.

La présente invention concerne un procédé pour la réticulation de compositions de revêtement déposables par voie cathodique, contenant éventuellement des pigments, des colorants, des charges, des solvants, des agents auxiliaires pour vernis et des réticulants supplémentaires, et qui sont à base d'une résine cationique à azote basique, soluble ou dispersable dans l'eau, existant au moins en partie sous forme de sel. L'invention concerne également les revêtements durcis qui sont obtenus selon le procédé de réticulation conforme à l'invention.

La réticulation par les polyisocyanates de compositions de revêtement déposables par voie cathodique, connue et pratiquée dans la technique, n'est pas encore optimale dans la mesure où la température nécessaire dans ce cas est relativement élevée et atteint environ 180°C. Avec la séparation des alcools utilisés pour bloquer les diisocyanates, des pertes à la cuisson en particulier considérables, se produisent, qui engendrent des émissions relativement importantes. Egalement, l'adhérence des revêtements sur l'acier, qui peut être obtenue maximale dans ce cas laisse, d'après les propriétés, encore à désirer, en dehors du fait qu'elle exige l'utilisation de produits intermédiaires adhésifs à base de composés de métaux lourds, en particulier de composés du plomb.

La présente invention a par conséquent pour objet de fournir un nouveau procédé pour la réticulation de compositions de revêtement déposables par voie cathodique, dans lequel se produisent des émissions considérablement plus faibles et qui peut être réalisé à de basses températures et cependant donne des revêtements de meilleure qualité sans utiliser des composés de métaux lourds toxiques comme produits intermédiaires adhésifs.

Cet objet est réalisé selon la présente invention par le fait qu'on amène en contact une résine cationique ayant un poids moléculaire d'au moins 1000 et ayant une teneur en doubles liaisons de 2 à 20 équivalents/1000 g, qui contient des atomes de carbone tertiaires, avec du soufre et/ou un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation sulfurés, éventuellement en

combinaison avec un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation sans soufre et que, après le dépôt par cataphorèse, on durcit à des températures commençant à 120°C.

La réticulation positive avec du soufre des compositions de revêtement déposables par voie cathodique, est tout à fait
5 surprenante, car les vernis applicables par anaphorèse ne sont pas appropriés pour la réticulation avec du soufre.

Selon le brevet US n° 4 133 916, il est connu en effet d'utiliser un ester d'acide carbomothiolique comme durcisseur
10 pour la réticulation des vernis appliqués par cataphorèse. Mais ce durcisseur, qui au cours du chauffage engendre par déblocage, des groupes isocyanate réactifs pour la réticulation et aussi des groupes mercaptan, ne provoque donc aucune réticulation par le soufre au sens de la présente invention.
15 D'après les exemples du brevet US, on voit en outre que, pour obtenir le durcissement des vernis applicables par cataphorèse, il faut atteindre une température défavorable et très élevée de 205°C.

Dans la demande de brevet allemande à l'Inspection
20 Publique n° 2 057 799, il est proposé, pour préparer des résines applicables par cataphorèse, de mélanger des résines de polysulfure durcissables par la chaleur et de durcir ces résines pour cataphorèse même à l'aide d'un isocyanate polyfonctionnel bloqué. Une réticulation par le soufre au
25 sens de la présente invention n'a pas lieu dans ce cas. La même chose est constatée en ce qui concerne le brevet US n° 3 468 779 où comme mesure éventuelle de précaution, il est proposé d'ajouter également des résines de polysulfure, en plus d'une série d'autres agents modificateurs, aux esters
30 de résine époxy déposables par cataphorèse, de ce brevet, qui, telles quelles, sont déjà durcissables.

La réticulation par le soufre conforme à l'invention peut être réalisée avec du soufre pur, par exemple du soufre ayant une finesse moyenne (70 - 80 degrés Chancel), qui se
35 laisse bien disperser. Est avantageuse également l'utilisation du soufre traité avec des dispersants ou bien l'utilisation de pâtes de soufre. Le soufre peut également, additionné de $MgCO_3$ ou de CaO , être utilisé sous forme de soufre portant

la marque "Crystex" ou "Spindel", mieux coulant ainsi que sous forme de soufre colloïdal. L'addition du soufre peut s'effectuer de façon telle, qu'on l'ajoute à la suspension de résine en agitant purement et simplement. On peut également facilement

5 l'incorporer dans les pâtes pigmentaires ou à l'état dissous par exemple dans CS_2 ou $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, le délayer dans la dispersion aqueuse déposable par électrophorèse, le solvant étant ensuite naturellement éliminé sous vide.

Pour la réticulation par le soufre conforme à l'invention

10 l'utilisation d'un ou de plusieurs accélérateurs de vulcanisation sulfurés est également possible. Cette dernière notion comprend là également ce qu'on appelle les "donneurs de soufre".

Ainsi, sont par ailleurs appropriés, les types de composés suivants : disulfure de dimorpholyle (DTDM), 2-morpholinodithiobenzothiazole (MBSS), disulfure de caprolactame, tétrasulfure de dipentaméthylèthiurame, disulfure de tétraméthylthiurame; des accélérateurs thiazoliques tels que 2-mercaptopbenzothiazole (MBT), disulfure de dibenzothiazyle (MBTS), sel de zinc du 2-mercaptopbenzothiazole (ZMBT); des sulfénamides qui sont préparés en faisant réagir le 2-mercaptopbenzothiazole avec des amines primaires et secondaires dans des conditions oxydantes, par exemple benzothiazyl-2-cyclohexylsulfénamide (CBS), benzothiazyl-2-tert.-butylsulfénamide (TBBS), benzothiazyl-2-sulfénomorpholide (MBS), benzothiazyl-dicyclo-

15 hexylsulfénamide (DCBS); des thiurames, tels que disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD), monosulfure de tétraméthylthiurame (TMTM); des dithiocarbamates, tels que N-diméthyldithiocarbamate de zinc (ZDMC), N-diéthyldithiocarbamate de zinc (ZDEC), N-dibutyldithiocarbamate de zinc (ZDBC), N-éthylphényldithio-

20 carbamate de zinc (ZEPC) et N-pentaméthylènedithiocarbamate de zinc (Z5MC); des thiourées telles que éthylèthiourée (ETU), diéthylthiourée (DETU), diphénylthiourée (DPTU); des accélérateurs xanthogénates tels que isopropylxanthogénate de sodium, isopropylxanthogénate de zinc ou dibutylxanthogénate

25 de zinc, et d'autres accélérateurs de vulcanisation du type à soufre, tels que dibutyldithiophosphate de zinc (ZBPD), le sel de cuivre du 2-mercaptopbenzothiazole, diéthyldithiocarbamate de tellure, et des polysulfures tels que par exemple di-tertio-

30

nonylpolysulfure.

Le soufre ou bien le ou les accélérateurs de vulcanisation sulfurés peuvent être utilisés seuls ou en combinaison pour réaliser la réticulation par le soufre. Simultanément, une combinaison avec un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation sans soufre peut en outre être avantageuse. Comme accélérateurs de cette dernière catégorie, sont appropriés par exemple les triazines ; les guanidines, telles que diphénylguanidine (DPG), di-ortho-tolylguanidine (DDTG), orthotolylbiguanide (OTBG); les amines telles que cyclohexyléthylamine et di-ou triéthanolamines, les produits de condensation d'aldéhydramines tels que hexaméthylènetétramine (HEXA) et le produit de condensation du butyraldéhyde avec des amines aromatiques telles que l'aniline; les résines de polyméthylolphénol; les nitrosophénols et des nitrosamines.

La quantité de soufre, rapportée à la résine cationique, ou au liant, peut varier dans de larges limites; et est en général de 1 à 40 % en poids. De préférence, on utilise 2 à 10 % en poids par rapport à la résine cationique. Si la réticulation est effectuée exclusivement avec des accélérateurs de vulcanisation sulfurés, les quantités mises en oeuvre, rapportées au liant cationique, sont d'environ 0,5 à 20 % en poids, de préférence 2 à 10 % en poids. Egalement, les quantités des accélérateurs de vulcanisation sans soufre, éventuellement conjointement utilisés, peuvent varier d'une façon considérable, et en général, sont comprises entre 0,5 et 20 % en poids, rapportés à la résine cationique. Sont préférées des quantités pondérales comprises entre 2 et 10 % rapportées au liant cationique. Dans le cas où on utilise du soufre et des accélérateurs de vulcanisation sulfurés et/ou des accélérateurs de vulcanisation sans soufre, les quantités totales utilisées vont de 1 à 40 % en poids, de préférence de 2 à 10 % en poids, le rapport pondéral du soufre aux accélérateurs de vulcanisation sulfurés et/ou aux accélérateurs de vulcanisation sans soufre peut varier dans des limites comprises entre 10 : 0,1 et 0,1 : 10.

Il s'est en outre révélé que l'utilisation d'accélérateurs de vulcanisation sulfurés et/ou d'accélérateurs de vul-

- canisation sans soufre améliore la prise des résines pour cataphorèse tandis que du soufre élémentaire n'a pas d'influence en général sur cette prise. En utilisant conjointement du soufre et des accélérateurs de vulcanisation sulfurés et/ou
- 5 des accélérateurs de vulcanisation sans soufre, l'effet correspondant est généralement également obtenu avec les quantités globales usuelles mises en oeuvre pour la réticulation d'environ 1 à 40 % en poids et avec le rapport pondéral des composants en question mentionné ci-dessus. D'ailleurs, cela signifie
- 10 qu'il n'y a aucune difficulté pour un technicien moyen de déterminer les quantités optimales, selon le choix du rapport soufre/réticulant, utilisé, par de simples essais de routine. Cela est également valable pour le cas où on utilise simultanément les agents de vulcanisation sans soufre.
- 15 Les résines appropriées pour la réticulation par le soufre ont un poids moléculaire minimum de 1000 et ont une teneur en doubles liaisons d'environ 2 à 20 équivalents/1000 g. Elles peuvent contenir éventuellement des atomes de carbone tertiaires. De préférence, les résines utilisées possèdent
- 20 une teneur en doubles liaisons de 6 à 15 équivalents/1000 g et ne contiennent aucun groupement ester. En principe, les résines avec des groupements ester et avec la teneur nécessaire en doubles liaisons de 2 à 20 équivalents/1000 g, qui peuvent contenir éventuellement aussi des atomes de carbone tertiaires
- 25 peuvent en effet être également réticulables par le soufre. Les vernis qui en résultent ne présentent pas cependant, par suite d'hydrolyse, la stabilité au bain nécessaire dans l'autolaquage par cataphorèse, ni les conditions de dépôt constantes qui y sont liées, ni les qualités constantes des pellicules déposées. Les résines cationiques avec des groupements esters et une teneur en doubles liaisons de 2 à 20 équivalents/
- 30 1000 g, peuvent cependant pour d'autres buts et d'autres types d'applications où une faible résistance à l'hydrolyse est nécessaire, être ainsi durcies par le procédé de réticulation
- 35 par le soufre conforme à l'invention et par conséquent leur utilisation constitue également l'objet de la présente invention.
- De plus, il s'est révélé que des résultats remarquables sont en particulier alors obtenus quand la résine utilisée est

un produit de réaction d'au moins

- (A) un polydiène époxydé et/ou
- (B) un bisglycidyléther d'un polyphénol, et
- (C) un composé amide qui est formé à partir d'un ou plusieurs
5 acides gras supérieurs essentiellement insaturés et
d'une polyamine et qui peut contenir un groupe cétimine
ou un groupe hydroxyle, et/ou
- (D) un composé hydrazide contenant les groupes amino ter-
tiaires, et éventuellement
- 10 (E) une amine secondaire organique
et, qui a été rendu dispersable dans l'eau avec un acide par
formation de groupes cationiques.

Comme polydiène époxydé, sont utilisés dans la présente
invention les matières définies ci-après qui, de préférence,
15 renferment dans leur molécule tellement de groupes époxyde
que les résines cationiques synthétisées avec eux possèdent
un excès de groupes époxyde. Mais les résines cationiques
qui n'ont pas de groupes époxyde en excès constituent également
l'objet de l'invention. Les polydiènes époxydés ont un poids
20 moléculaire minimum de 400, généralement de 500 à 6000.
Chimiquement, ils dérivent d'un homopolymère ou d'un copo-
lymère d'un ou plusieurs alcadiènes. Cependant, les copolymères
peuvent comporter également des cycloalcadiènes tels que le
cyclopentadiène ou le dicyclopentadiène. Comme exemples d'alca-
25 diènes appropriés, on peut citer les 1,3-butadiène, isoprène,
chloroprène, 1,3-pentadiène, 1,4-pentadiène et 1,4-hexadiène.
Les homopolymères et copolymères d'alcadiènes suffisamment
connus sont époxydés de façon connue. Ainsi, on préfère que
le produit de réaction résultant possède une teneur en groupes
30 époxyde/1000 g au minimum de 2 équivalents, en particulier de
2 à 7 équivalents. Se sont révélés comme particulièrement
favorables pour la synthèse des résines cationiques dispersables
dans l'eau, les polymères d'époxy-polybutadiène-1,2 et d'époxy-
polybutadiène-1,4, ainsi que des composés époxyde d'un poly-
35 butadiène avec la liaison 1,2 et la liaison 1,4.

Les bisglycidyléthers d'un polyphénol utilisés dans la
présente invention, sont connus et sont préparés par exemple
par éthérification d'un polyphénol avec l'épichlorhydrine ou la

dichlorhydrine en présence de produits alcalins. Des polyphénols appropriés sont par exemple des bisphénol A (=2,2-bis(4-hydroxyphényl)-propane)), bis(4)hydroxyphénylbutane, 4,4-dihydroxybenzophénone, bis(4-hydroxyphényl)-1,1-éthane, 5 bis(4-hydroxyphényl)-1,1-isobutane, bis(4-hydroxy-tert.-butylphényl)-2,2-propane, bis-(2-hydroxynaphtyl)-méthane et 1,5-hydroxynaphtalène. Les bisglycidyléthers d'un polyphénol utilisés, peuvent être des composés monomères ou polymères ou bien un mélange de ces composés et le nombre moyen de groupes 10 époxyde par molécule est normalement supérieur à 1. Dans la synthèse des résines cationiques dispersables dans l'eau utilisées pour la réticulation par le soufre, les bisglycidyléthers à base de bisphénol A qui possèdent une teneur en groupe époxyde de 1 à 6 équivalents/1000 g, sont préférés.

15 Les composés amide utilisés conformément à l'invention dérivent, en ce qui concerne le composant acide, d'acides gras supérieurs essentiellement poly-insaturés ou mono-insaturés. Des exemples des acides gras poly-insaturés existant sous forme de dérivés d'acides gras dans les huiles naturelles comme 20 l'huile de lin, l'huile de suif et l'huile de ricin, sont les acides 9,11-octadécadiénique, 9,12-octadécadiénique, linoléique, linolénique, α -éléostéarique, et β -éléostéarique. Des exemples d'acides gras monoinsaturés sont l'acide oléique, ses homologues supérieurs et l'acide xomatique. Bien entendu, des acides 25 gras synthétiques correspondant et analogues peuvent également servir de matières de départ. Les acides gras peuvent être utilisés séparément ou en mélange sous forme de constituants amide. Mais pour des raisons économiques, on préfère utiliser des mélanges de ces acides accessibles dans le commerce qui 30 contiennent également en faibles quantités encore des acides gras saturés.

Ainsi, sont appropriés comme composants acides pour les composés amides utilisables pour la réticulation par le soufre, par exemple les acides gras insaturés du ricin. Ceux-ci 35 représentent des mélanges d'acides gras de l'huile de ricin déshydratés et sont constitués essentiellement par des acides 9,11-octadécadiénique, et 9,12-octadiénique (acides ricinéniques) à côté de 5 à 7 % d'acide oléique et de 3 à 5% d'acides

gras saturés. Egalement, sont appropriés les acides gras de l'huile de lin qui représentent des mélanges des acides linoléique (environ 38 %), linoléique (environ 42 %), oléique (environ 10 %), stéarique (environ 3 %) et palmitique (environ 7 %) dont la composition en pourcent peut naturellement varier dans certaines limites.

Mais sont également appropriés pour la réticulation par le soufre également les acides gras insaturés qui, par suite de la polymérisation par la chaleur, sont synthétisés en graisses et en acide gras poly-insaturés. Lors de la polymérisation par la chaleur de monoesters d'acides gras insaturés, la formation de dimères est prédominante, par exemple la formation d'esters d'un acide linoléique dimère. De même, on peut utiliser également les acides gras insaturés qui sont préparés par l'isomérisation alcaline ou l'isomérisation catalytique. Dans ces procédés, les graisses et les acides gras insaturés comportant des doubles liaisons non conjuguées sont transformés en graisses et en acides comportant des doubles liaisons conjuguées. Ainsi, il est possible de créer par exemple 30 à 50 % d'acides conjugués dans l'huile de lin par isomérisation alcaline.

Les composés amide utilisables pour la réticulation par le soufre proviennent, en ce qui concerne le composant amine, d'amines ayant au moins un groupe amino primaire et un groupe amino secondaire. Ces amines peuvent comporter également un groupe OH. Comme exemples de composés de ce genre, on peut citer les diéthylènetriamine, méthylaminopropylamine, N-(2-aminoéthyl)-1,3-diaminopropane, N-méthyl-1,3-diaminopropane, 3-amino-1-cyclohexylaminopropane, N-oléyl-1,3-diaminopropane, N-dodécyl-1,3-diaminopropane, N-cétyl-1,3-diaminopropane, 1-(2-amino-éthyl)-pipérazine, N-(2-hydroxyéthyl)-1,2-diamino-éthane.

Pour le reste, les composés amide qui sont formés à partir d'au moins un ou plusieurs acides gras supérieurs, essentiellement mono-insaturés et/ou poly-insaturés et d'une polyamine, comportent non seulement un groupe hydroxyle, mais également un groupe cétimine. Ainsi, par exemple, un groupe amino primaire de polyamines utilisées pour la synthèse des

- composés amide, peut être modifié par réaction avec des cétones en une base de Schiff. Le blocage partiel d'un groupe amine primaire, par exemple dans les amides d'acides gras préparés à partir de la diéthylènetriamine et des acides
- 5 ricinéniques ou des acides gras de l'huile de lin, à l'aide des cétones, comme la méthylisobutylcétone, diéthylcétone, dipropylcétone, dibutylcétone et cyclohexanone, améliore après séparation de l'agent de blocage, la solubilité des produits dans l'eau et les pellicules sont durcies après la
- 10 cuisson. Dans le cadre de la présente invention, on préfère que le composant (C) représente le produit de réaction des acides gras ricinéniques et/ou des acides gras de l'huile de lin avec la diéthylènetriamine, et puisse comporter un groupe cétimine.
- 15 Les composés hydrazide (D) qui comportent des groupes amino tertiaires et qui sont utilisables pour la préparation des résines cationiques, peuvent dériver par exemple d'esters acryliques et d'esters méthacryliques. L'introduction de groupes amino tertiaires dans les esters mentionnés s'effectue
- 20 par exemple en fixant par addition des amines secondaires comme la diméthylamine, diéthylamine, dipropylamine, di-n-décylamine et la diphénylamine. Mais la création de groupes amino tertiaires peut être également réalisée en fixant par addition tous les composés amide (C) mentionnés ci-dessus sur
- 25 les esters acryliques ou les esters méthacryliques. Ces composés amide possèdent également des groupes amino secondaires nécessaires pour la réaction d'addition et ont en outre l'avantage de disposer de doubles liaisons apportées par les acides gras mono-insaturés et/ou des acides gras polyinsaturés, qui
- 30 peuvent être réticulées par le soufre. Les esters β -amino-propioniques ou β -amino-isobutyriques à chaque fois N-disubstitués, résultant des réactions d'addition, peuvent se transformer facilement en hydrazides d'acides carboxyliques N-disubstitués correspondants par une réaction simple avec l'hy-
- 35 drazine. En outre, également d'autres composés hydrazide comportant des groupes amino tertiaires peuvent être utilisés. Ainsi, des hydrazides d' α -amino-acides N,N-disubstitués appropriés se forment par hydrazinolyse des esters d' α -amino-

acides N,N-disubstitués correspondants. Dans le cadre de la présente invention, on préfère que le composant (D) représente un hydrazide d'acide carboxylique comportant un groupe amino tertiaire formé par la réaction d'esters acryliques ou d'esters méthacryliques ou d'esters d'acides α -halogénocarboxyliques avec des dialkylamines à chaîne longue en C_1-C_{18} ou avec des dialcénylamine à chaîne longue en C_2-C_{18} ou avec des composés amides qui sont des produits de réaction d'acides gras ricinéniques et/ou d'acides gras de l'huile de lin avec la diéthylèneetriamine, puis par hydrazinolyse du produit obtenu par cette réaction.

Pour la formation des résines cationiques réticulables avec le soufre, des amines secondaires organiques, pouvant comporter éventuellement un groupe OH, peuvent être éventuellement conjointement utilisées. Comme exemples de composés appropriés, on peut citer la diéthanolamine, méthyléthanolamine, diéthylamine, diméthylamine, dipropylamine, bis-(2-hydroxypropyl)-amine, bis-(3-hydroxypropyl)-amine, bis-(2-hydroxybutyl)-amine, bis-(4-hydroxybutyl)-amine et bis-(2-hydroxy-2-méthylpropyl)-amine. On peut non seulement utiliser chaque composé tel quel, mais on peut aussi utiliser des mélanges de deux, ou plus, amines mentionnées ci-dessus. On préfère utiliser comme amines secondaires organiques, la diéthylamine, et/ou la méthyléthanolamine et/ou la diéthanolamine.

Pour modifier les résines cationiques réticulables par le soufre en question, on peut souvent avantageusement, en particulier pour des questions de prix, ajouter éventuellement en supplément encore d'autres composés comportant des doubles liaisons. Comme telles, sont appropriées particulièrement les produits de réaction des alcools allylique, méthallyliques, du 5- ou 6-hydroxyméthylène-bis-cyclo(2,2,1)-hept-2-ène, du méthacrylate d'hydroxyalkyle et du N-méthylolméthacrylate avec des di-isocyanates dans un rapport molaire 1-1,5:1, comme les mélanges de 2,4-di-isocyanatotoluène et de 2,6-di-isocyanatotoluène, 4,4'-di-isocyanato-diphénylméthane, 1,4-di-isocyanatobenzène, hexaméthylènedi-isocyanate et isophorone-di-isocyanate. Les dérivés uréthane comportant des doubles liaisons, formés, possèdent encore un groupe isocyanate réactif

et peuvent être copulés sur la résine décrite ci-dessus à une température de 20 à 70°C. On obtient une modification analogue avec des produits qui ont été préparés en faisant réagir les composés amide (C) comportant des doubles liaisons et un groupe amino secondaire décrits ci-dessus, avec des di-isocyanates dans le rapport molaire mentionné. Les dérivés d'urée présentant des doubles liaisons, correspondants, comportent également encore un groupe isocyanate libre pouvant donc de la même façon se fixer par copulation sur la résine utilisée en vue de la réticulation par le soufre. La modification par des uréthanes ou des urées, avantageuse, ainsi provoquée, de la résine décrite ci-dessus ne doit pas dépasser en général quantitativement 50 % en poids de la résine à modifier.

La synthèse des résines en question peut s'effectuer en général en plaçant d'abord le composant (A) et/ou le composant (B) et en ajoutant le composant (C) et/ou le composant (D) et éventuellement le composant (E) à une température d'environ 100 à 200°C sous agitation et sous atmosphère de gaz inerte. On laisse réagir le mélange de composants réactifs qui en résulte, à la température d'addition choisie, pendant environ 5 à 30 minutes, puis on refroidit, ce qui fait que dans ce stade, dans le cas où on souhaite une modification, on peut introduire sous agitation le dérivé d'uréthane et/ou le dérivé d'urée, contenant les doubles liaisons, décrits ci-dessus, à une température d'environ 60 à 80°C, et on laisse réagir ces derniers pendant presque une demi-heure. Selon la combinaison en les composants potentiel (A) à (E), choisie, les conditions de la réaction et l'ordre d'addition à chaque fois favorable, peuvent être d'ailleurs déterminées facilement en se basant sur une simple expérience.

Ainsi, il s'est révélé avantageux par exemple, dans le cas où on utilise les composants (A) et (B) et (C) d'ajouter en agitant le composant (C) aux composants (A) et (B) déjà placés, à une température d'environ 130°C et de laisser réagir le mélange réactionnel obtenu pendant environ 30 minutes. Egalement, on peut opérer en ajoutant les composants (C) et (E) aux composants (A) et (B) déjà placés.

Pour la combinaison (A) et (C) ou (E), on peut faire

réagir le mélange réactionnel avantageusement entre 0,5 et 2 heures à 160°C (exemples 1 et 2 du tableau 1).

Lors de la combinaison de (A), (B) et (D), on peut empêcher avantageusement la réticulation non désirée, en plaçant d'abord le composant (A) puis tout de suite après en le chauffant avec le composant D₁, c'est-à-dire l'hydrazide de l'acide (diéthylamino)-propionique à une température d'environ 200°C, à laquelle s'ajoute une durée de réaction de 15 minutes. Ensuite, le mélange réactionnel est refroidi à environ 100°C, le composant (B) et éventuellement le composant D₂, c'est-à-dire l'hydrazide de l'acide (di-ricinène-amido-éthylène-amino)propionique, sont ajoutés et laissés réagir ensuite pendant environ 15 minutes.

Pour le système à deux composants (B) et (C) ou (D), il suffit d'ajouter goutte à goutte, tout en agitant à environ 100°C, le composant (C) ou le composant (D) au composant (B) déjà placé, et au mélange réactionnel résultant d'assurer ensuite une durée de réaction d'environ 15 minutes.

Les groupes amino des résines, fabriquées en se basant sur les possibilités de variante diverses des composants de départ (A) à (E), sont transformés, au moins en partie, par exemple à raison de 10, 30, 50, 70 ou 80 % en groupes salins d'amine, avec un acide, et la résine est ainsi rendue dispersable dans l'eau. Ceci est réalisé de façon connue à l'aide d'un acide minéral, organique, complexant ou non complexant. Des exemples d'acides appropriés qui peuvent être utilisés également sous forme de mélanges sont les acides carboxyliques tels que les acides formique, acétique et propionique, les acides phosphorique, sulfurique, glycolique, lactique et tartrique. En vue d'une meilleure incorporation, l'acide est ajouté dilué avec de l'eau. En général, on utilise suffisamment d'eau pour qu'on obtienne ensuite une suspension contenant 50 à 80 % de matières solides.

En plus de l'eau, le milieu aqueux, peut avoir un pouvoir dissolvant amélioré du fait qu'il peut contenir encore un autre solvant. Des solvants de ce genre sont par exemple des alcools tels que isopropanol, n-propanol, glycols et diglycols; des esters tels que acétates de monométhyléther, de monobutyléther, et de monohexyléther d'éthylèneglycol; des cétones telles que

diéthylcétone et méthylisobutylcétone, ou des mono- et diéthers de glycols ou de diglycols tels que glycolmonométhyléther, glycolmonoéthyléther, glycolmonobutyléther, diglycoldiéthyléther et diglycol-di-n-butyléther. Les quantités sont comprises
5 généralement entre 5 et 25 % en poids par rapport au poids total du milieu aqueux.

Le produit ayant un taux de matières solides de 50 à 80 % en poids peut être mélangé d'une façon homogène par les techniques de mélangeage classiques, tout en le diluant
10 davantage avec de l'eau sous forme d'une dispersion à 5-25 % en poids, avec du soufre et/ou un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation sulfurés, éventuellement en combinaison avec un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation sans soufre. En outre, il est également possible de triturer d'une façon
15 homogène le soufre et/ou les accélérateurs de vulcanisation en utilisant un mélangeur à cylindres refroidis avec la dispersion de résine à 50-60 % en poids. Le mélange obtenu est ensuite dispersé dans l'eau et amené à la concentration usuelle dans la pratique de 5 à 25 % en poids en ajoutant
20 encore de l'eau.

La masse aqueuse pour revêtement peut contenir des produits auxiliaires et des additifs usuels, comme des matières tensio-actives, des agents anti-déposition, des anti-oxydants, des pigments et des colorants. La composition pour revêtement
25 utilisable est amenée en contact avec l'anode et avec le substrat électriquement conducteur à revêtir, qui fonctionne comme cathode. La tension appliquée pour son dépôt sur la cathode est en général de 200 à 350 volts, la densité de courant initiale délimitée par le courant est de 0,1 à 1
30 ampère/100 cm³. Les conditions mentionnées sont donc généralement analogues à celles qui sont utilisées habituellement pour le dépôt d'autres résines cationiques.

Après le dépôt de la masse de revêtement, le substrat qui est constitué par de l'acier, de l'aluminium ou par un
35 alliage métallique, est lavé de façon classique, séché puis chauffé en vue du durcissement à partir d'une température de 120°C, de préférence de 140° à 180°C. La réticulation par le soufre conforme à l'invention permet donc, en particulier, d'effectuer le durcissement des résines de cataphorèse éga-

lement à basses températures comme dans le cas de la réticulation par les isocyanates utilisée jusqu'à présent. Les laques déjà obtenues à une température de durcissement de 140°C présentent en outre une adhérence améliorée sur les métaux non traités. Une adhérence améliorée du revêtement durci est même obtenue sans utiliser d'agents intermédiaires de collage à base de composés de métaux lourds, en particulier à base de composés du plomb, et sous forme non pigmentée, dont l'addition était indispensable jusqu'ici pour augmenter l'adhérence.

La présente invention est illustrée par les exemples descriptifs et non limitatifs ci-après.

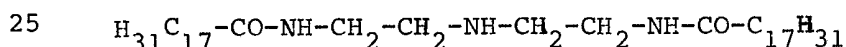
Signification des abréviations dans la partie expérimentale.

- A = Nisso BF-1000 = produit vendu par Nippon Soda; 1,2-polybutadiène époxydé, poids moléculaire 1100, taux d'époxyde = 8 %.
- B₁ = Epikote 1001, produit vendu par Shell AG; bisglycidyl-éther du bisphénol A ou bien de ses polymères, indice d'époxyde : (équivalents en groupes époxyde/100 g) : 0,2 - 0,225 ; poids moléculaire 900-1000.
- B₂ = Epikote 828, produit vendu par Shell AG, Bisglycidyl-éther du bisphénol A ou de ses polymères, indice d'époxyde 0,51-0,56; poids moléculaire 350-400.
- B₃ = Epikote 834, produit vendu par Shell AG; bisglycidyl-éther du bisphénol A ou de ses polymères, indice d'époxyde : 0,37-0,43; poids moléculaire 460-540.
- C₀ = Di-(ricinène-amidoéthylène)-amine
- C₁ = 80% en mole de di-(ricinène-amidoéthylène)-amine + 20% en mole de méthylisobutylcétimine de la ricinène-amidoéthylaminoéthylamine.
- C₂ = 40% en mole de di-(ricinène-amidoéthylène)-amine + 60 % en mole de méthylisobutylcétimine de la ricinène-amidoéthylaminoéthylamine.
- C₃ = 40 % en mole de di-(amidoéthyl)-amine des acides gras de l'huile de lin + 60% en mole de la méthylisobutylcétimine de l'amidoéthyl (d. acides gras de l'huile de lin)-aminoéthylamine.

- D_1 = β -(diéthylamino)-propionylhydrazide
 D_2 = β -(di[ricinène-amidoéthylène]-amino)-propionylhydrazide
 E_1 = diéthanolamine
 E_2 = diéthylamine
 5 MDI = 4,4'-di-isocyanato-diphénylméthane
 TDI = 2,4- et 2,6-di-isocyanatotoluène (mélange)
 MA-OH = alcool méthylallylique
 HEMA = hydroxyéthylméthacrylate
 BCHM = bicyclo-[2.2.1]-heptyl-5 ou 6-hydroxyméthylène
 10 HPMA = hydroxypropylméthacrylate
 Mecellac = méthylglycolacétate
 MBTS = disulfure de dibenzothiazyle
 TMTD = disulfure de tétraméthylthiurame
 DPTT = tétrasulfure de dipentaméthylènethiurame
 15 DNPS = polysulfure de di-t-nonyle
 MBT = 2-mercaptobenzothiazole
 DPG = diphénylguanidine
 DETU = diéthylthiourée
 ZDEC = N-diéthylldithiocarbamate de zinc
 20 ZMBT = sels de zinc du 2-mercaptobenzothiazole
 S = soufre.

I. Préparation de matières de départ définies

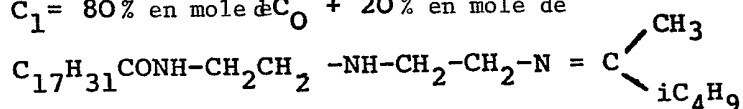
1. Préparation de la di-(ricinène-amido-éthylène)amine (C_0)



Dans 540 g (2 moles) d'acide ricinénique dissous dans le méthanol, on fait couler goutte à goutte 103 g (1 mole) de diéthylènetriamine. Ensuite, on chasse le solvant par distillation et on chauffe le mélange réactionnel à la température du
 30 bain d'environ 180°C tout en chassant par distillation l'eau qui se sépare. On obtient le diamide d'une façon pratiquement quantitative.

2. Préparation d'un mélange de 80% en moles de C_0 et de 20%
 35 en mole de méthylisobutylcétimine de la ricinène-amidoéthyl-aminoéthylamine.

$C_1 = 80\% \text{ en mole de } C_{10} + 20\% \text{ en mole de}$



5

La charge est constituée par les composants suivants :

729 g (2,7 moles) d'acide ricinénique dissous dans 600 ml de méthanol,

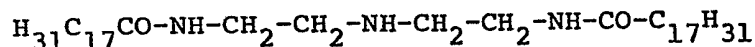
10 154 g (1,5 mole) de diéthylènetriamine dissous dans 150 ml de méthanol,

150 g de méthylisobutylcétone, et

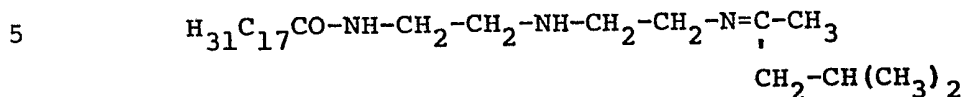
375 ml de toluène.

L'acide ricinénique dissous dans le méthanol est placé
15 dans le ballon et, tout en agitant, est additionné de la solution de diéthylènetriamine. On chasse alors le méthanol du sel d'amine formé, sous vide, on chauffe lentement sur un bain d'huile à une température de bain de 180°C tout en faisant passer un faible courant d'azote, l'amide étant formée
20 par élimination d'eau. L'eau est chassée par distillation pendant la réaction. En vue de bloquer les groupes amino primaires restants, on refroidit alors à 100°C, on ajoute du toluène et de la méthylisobutylcétone et on chauffe au reflux tout en s'aidant d'un séparateur d'eau jusqu'à ce
25 qu'il n'y ait plus d'eau qui passe, ce qui se produit au bout d'environ 3 heures. Ensuite, on chasse le toluène ainsi que l'excès de méthylisobutylcétone sous vide. Le résidu substituant a un indice d'amine d'environ 100 et contient une faible quantité d'un dérivé imidazolidine formé par départ d'eau.
30 On obtient 1750 g. Le produit a un poids moléculaire moyen de 573.

Avec un mode opératoire analogue, on peut préparer des mélanges de ces deux types de composés :



et



dans d'autres rapports molaires, (C₂).

10 Egalement, d'une façon analogue, les mélanges constitués par les produits de réaction d'acides gras mélangés de l'huile de lin avec la diéthylènetriamine et la méthylisobutylcétone dans des rapports molaires différents peuvent être préparés. (C₃).

15 3. Préparation de β-aminopropionylhydrazides disubstitués :
 D₁ = β-(diéthylamino)-propionylhydrazide
 D₂ = β-(di [ricinène-amidoéthylène]-amino)-propionylhydrazide

a) Stade 1 : ester de l'acide β-aminopropionique disubstitué.

20 L'amine secondaire E₂ ou C_O est d'abord placée. Avec la diéthylamine E₂ de bas point d'ébullition, on peut utiliser un excès (par exemple 3 fois), avec la di(ricinène-amidoéthylène)-amine, C_O, non éliminable par distillation, on utilise soit les quantités stoechiométriques sous forme d'une solution
 25 à environ 30 % dans le méthanol, soit à l'état pur. On ajoute goutte à goutte l'acrylate de méthyle ou l'acrylate d'éthyle et on laisse encore réagir à 60°-90°C pendant environ 1 heure. L'amine ou le solvant en excès sont ensuite chassés par distillation sur un évaporateur rotatif, et le résidu qui ne contient
 30 plus du tout de doubles liaisons acryliques est utilisé pour la réaction ultérieure.

b) Stade 2 : β-aminopropionylhydrazide disubstitué.

 Une quantité égale à 1-2 fois la quantité stoechiométrique d'hydrate d'hydrazine est dissoute dans une quantité
 35 pondérale double de méthanol et placée au préalable. Ensuite, à la température ordinaire, on ajoute la solution de I.3a) dans une quantité 2-3 fois plus grande de méthanol et on chauffe au reflux pendant 2-3 heures. Ensuite, on chasse le

méthanol et éventuellement l'excès d'hydrate d'hydrazine dans l'évaporateur rotatif. La teneur en amine dans le résidu subsistant correspond sensiblement à la théorie. Le produit est utilisé directement pour la cuisson de la résine.

5 4. Formation d'uréthane à partir de di-isocyanates avec des monoalcools.

Dans un ballon à fond rond, le di-isocyanate comme le MDI ou le TDI dissous dans de l'acétate d'éthyle anhydre dans un rapport pondéral d'environ 1 : 2 est d'abord placé
10 et, sous un léger balayage avec N_2 , on fait couler goutte à goutte l'alcool, tel que MA-OH, HEMA, BCHM ou HPMa, en l'espace d'environ 20 minutes, tout en refroidissant dans un bain-marie. Le rapport molaire du di-isocyanate à l'alcool est de 1 : 1,4. On chauffe ensuite pendant encore 30 minutes, tout en agitant,
15 à environ 50°C. L'acétate d'éthyle est ensuite chassé sous vide à la température de bain maximum de 50°C. Le rendement est quantitatif, la teneur en NCO éventuellement résiduelle correspond à la valeur théorique.

II. Fabrication de résines

- 20 1. Fabrication de résines polydiène cationiques dispersables dans l'eau par réaction avec des amines secondaires. Combinaison (A)/(C) et (A)/(E) (tableaux 1, résines n° 1-2)

25 Le 1,2-polybutadiène-polyépoxyde A et les composants aminés C_2 ou E_1 , décrits ci-dessus au paragraphe I.2, sont chauffés ensemble tout en agitant et en faisant passer un courant de N_2 pendant 20 ou 30 minutes à 160°C. On laisse refroidir ensuite à environ 100°-80°C, on ajoute éventuel-
30 lement le solvant, laisse encore refroidir à 70°C et on ajoute ensuite de l'eau, dans laquelle l'acide acétique nécessaire à la neutralisation partielle est dissous, en quantité suffisante pour qu'une suspension contenant 20 % de matières solides soit obtenue. On agite encore cette suspension au
35 moins 24 heures à la température ordinaire dans le cas où elle contient des groupes cétimine.

2. Fabrication de résines de polybutadiène cationiques dispersables dans l'eau en incorporant des composés

bisglycidyliques à base de bisphénol A, par réaction avec des amines secondaires.

(Combinaison (A)/(B)/(C) et (A)/(B)/(C)/(E); tableau 1, résines Nos 3 - 10).

- 5 a) Sans modification par les uréthanes (tableau 2 Nos 1-27)

Le mode opératoire pour la fabrication de 8 résines composées selon les données ci-après (tableau 2) est le suivant:

- 10 Les composants époxyde 1,2-polybutadiène-polyépoxyde et le glycidyléther du bisphénol A sont d'abord placés et chauffés à 120°-130°C sous une atmosphère d'azote. On ajoute ensuite goutte à goutte, en l'espace de 5 minutes, tout en agitant énergiquement, les composants amide C₁ ou C₂ ou bien le mélange des composants amide C₁ ou C₂ avec l'amine E₁ ou E₂, puis on
15 laisse réagir encore 5 à 10 minutes à 130°C, on refroidit et on ajoute éventuellement le solvant à environ 70°C tout en agitant énergiquement, puis l'eau et l'acide acétique de façon à ce que les amines ne soient que partiellement neutralisées (voir tableau 1) et qu'il en résulte une suspension ayant une teneur
20 en matières solides de 70-80% ou de 10-20%. On laisse ensuite réagir encore pendant au moins 24 heures à la température ordinaire.

b) avec modification par les uréthanes (tableau 3)

- La réaction des composants époxyde (A) et (B) avec les
25 composants aminés C et E s'effectue selon le mode opératoire décrit en II-2a. Une fois le solvant ajouté, on ajoute au produit réactionnel à environ 70°C, le di-isocyanate transformé partiellement avec les composés mono-hydroxylés selon I.4, on laisse réagir ensuite 30-40 minutes à 50-70°C et on opère
30 ensuite comme indiqué en II. 2.a).

3. Fabrication de résines époxyde cationiques dispersables dans l'eau par réaction avec des amines secondaires.

(combinaison (B)/(C); tableau 1, 11-13 et tableau 2, 28-30)

- 35 Le bisglycidyléther à base de bisphénol A est chauffé à 105°C en même temps que les composants aminés C₁ ou C₃, sous azote et en agitant pendant 15 minutes. On refroidit ensuite à 100°-80°C; on ajoute le solvant et on ajoute ensuite à environ

70°C de l'eau, dans laquelle se trouve la quantité calculée d'acide acétique, en une quantité suffisante pour qu'une suspension contenant 20 % de matières solides soit obtenue.

4. Fabrication de résines cationiques contenant des hydrazides
5 (Combinaison (A)/(B)/(D) et (B)/(D) (tableau 1 : 14-17)).
-

- a) Résine contenant du polybutadiène (combinaison A/B/D, tableau 4, exemples 1 et 2)

10 Du 1,2-polybutadiène-polyépoxyde et l'hydrazide D₁ sont chauffés à 200°C sous azote et en agitant pendant 15 minutes. On laisse refroidir ensuite à environ 100°C, on ajoute le bisglycidyléther B₁ et éventuellement l'hydrazide D₂ (exemple 2, résine 15) et on laisse réagir encore 15 minutes à cette température. Après refroidissement à environ 70°C, on ajoute d'abord
15 le solvant puis de l'eau, dans laquelle se trouve de l'acide acétique nécessaire à la neutralisation partielle, en quantité suffisante pour qu'il en résulte une suspension contenant 20% de matières solides.

- 20 b) Résine sans polybutadiène (combinaison (B)/(D), tableau 4, exemples 3 et 4)

 Le bisglycidyléther B₁ ou B₂ et l'hydrazide D₂ sont maintenus ensemble à 100°C pendant 15 minutes tout en agitant sous une atmosphère d'azote. Ensuite, au mélange réactionnel est ajouté le solvant puis l'eau et l'acide acétique nécessaire
25 pour la neutralisation partielle. En vue du dépôt par cataphorèse, on préfère une suspension contenant 20 % de matières solides.

III. Incorporation des composants de réticulation (sans pigmentation)

30 Dans la plupart des cas, les additifs insolubles dans l'eau tels que le soufre et/ou les accélérateurs sont ajoutés à la suspension de résine à 20% et agités pendant au moins deux heures. Dans le cas où la taille des grains est supérieure
35 à 2 microns, il est recommandable de broyer d'abord les produits dans, par exemple, un broyeur à boulets jusqu'à ce qu'on ait une finesse de grains inférieure à 2 microns.

 On obtient une meilleure dispersion de ces particules solides dans la suspension et plus tard dans le revêtement déposé,

quand on mélange intimement, sur un mélangeur à trois cylindres refroidis, la suspension de résine partiellement neutralisée, à environ 50-60%, avec les additifs solides puis qu'on dilue le tout avec de l'eau à environ 20%.

5 IV. Fabrication de vernis de trempage cationiques électroly-sables en incorporant des pâtes pigmentaires 1-4

1. Mode opératoire pour les pâtes pigmentaires n° 1-3
tableau 5

- 10 200 parties de résine 6 à 60% du tableau 1 sont diluées avec 50 parties d'un mélange solvant de méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, isopropanol (1 : 1 : 1) et de 210 parties d'eau. On ajoute ensuite
- a) pour la pâte pigmentaire 1 : 50 parties de talc, 12,5 parties
15 de silicate de plomb, 2,5 parties de noir, 80 parties de TiO_2 et 45 parties de soufre;
- b) pour la pâte pigmentaire 2 : les constituants de a) + 37,5 g de noir de fumée, et
- c) pour la pâte pigmentaire 3 : les constituants de a) + 40
20 parties de rouge d'oxyde de fer.

Ces mélanges sont ensuite triturés entre eux dans le broyeur à sable refroidi. La pâte pigmentaire ainsi obtenue a une teneur en matières solides d'environ 47 à 50 %.

- On délaye ensuite ce mélange dans 3400 parties d'une
25 solution de résine 6 à 20 % indiquée dans le tableau 1 et on ajoute encore selon la concentration de la pâte pigmentaire des quantités variables d'eau désionisée afin d'obtenir une suspension à 20%. Avant le dépôt, on agite encore le mélange pendant au moins 24 heures.

30 2. Mode opératoire pour la pâte pigmentaire n° 4, tableau 5

- 1000 parties de résine 6 à 60 % sont diluées avec 200 parties de butylglycol pour avoir une teneur en matières solide de 50%. On en prélève 400 parties et on ajoute à celles-ci 30
35 parties de noir, 30 parties de talc, 30 parties de soufre et 3 parties de disulfure de dibenzothiazyle (MBTS) et on triture le mélange énergiquement sur un mélangeur à 3 cylindres refroidi. Ce produit mélangé est ensuite mélangé avec les 800 parties restantes de la solution de résine à 50 % et est dilué

avec environ 2170 g d'eau désionisée pour avoir une suspension à 20%. On agite cette suspension avant le dépôt encore au moins 24 heures.

V. Revêtement de tôles d'essai

- 5 Le revêtement de corps métalliques dans un bain de trempage avec les résines cationiques ou les vernis de trempage électrolysables fabriqués d'après les exemples des tableaux 1-5, s'effectue à la température ordinaire tout en mélangeant énergiquement la suspension sur le bain pendant 30 secondes
- 10 dans les conditions indiquées dans les tableaux. Après rinçage ultérieur avec de l'eau désionisée et une cuisson de 30 minutes à diverses températures, les pellicules montrent dans les cas les plus fréquents, une surface lisse, une dureté élevée et les épaisseurs de couche voulues. Même sur les tôles de fer non
- 15 traitées, ces pellicules sont exemptes de piqûres. La résistance à la corrosion des vernis -ET est essayée sur un appareil dit "Bonder 120". Après 250 heures d'essai au brouillard salin, on n'observe aucune attaque sur les intersections. Egalement, les revêtements de résines non pigmentés présentent une résistance
- 20 à la corrosion particulièrement meilleure à la fois sur les tôles de fer non dégraissées et sur les tôles bondérisées que les résines usuelles qui ne sont pas réticulées par le soufre.

- Les duretés crayons données dans les exemples sont déterminées selon le procédé de rayure usuel général avec un
- 25 crayon. Ce procédé est décrit dans "Laboratoriumsbuch für Lack- und Anstrichmittel-Industrie" de Zeidler-Bleich (Wilhelm Knapp-Verlag, Düsseldorf, 3, édition 1967) page 298. L'essai au brouillard salin indiqué dans les exemples s'effectue selon la norme SK-DIN-50 017.

Tableau 1

Composition et conditions de réaction des résines fabriquées à partir de divers constituants

Nombre de moles des constituants de la réaction													Solvant		Température de la réaction [°C]	Durée de la réaction [min]	Degré de neutralisation rapporté à l'amine tertiaire [%]
N° de la résine	Résine Polydiène A Nisso BF1000	Bisglycidyl- éther du Bisphénol A			Di(amideéthylène) amines			B-Amino- propionyl hydrazides		Diéthanolamine E ₁	Diéthylamine E ₂	Type	Quantité [g/100g de matière solide]				
		B ₁ Epikote 1001	B ₂ Epikote 828	B ₃ Epikote 834	C ₁	C ₂	C ₃	D ₁	D ₂								
1	1									2		-	10	160	120	30	
2	1	2	2									Mecellac	-	160	30	50	
3	1				2,5	3						-	-	130	30	50	
4	1					3						-	-	130	15	50	
5	1	2				2						Mecellac	10	130	30	50	
6	1	2				2						"	10	130	15	50	
7	1	2				2						-	-	130	15	50	
8	1	1,5				3						-	-	130	15	50	
9	1		2			2						-	-	130	15	50	
10	1					2						Mecellac	20	105	15	50	
11						1,75						"	20	105	15	50	
12						1,5						"	20	105	15	50	
13												"	20	200/	15/15	50	
14	1											"	10	200/	15/15	20	
15	1	2										"	10	100/	15	50	
16		1										"	10	100	15	50	
17			1									"	10	100		50	

T a b l e a u 2

Dépôt par cataphorèse de résines modifiées par des amines
contenant des accélérateurs de vulcanisation et/ou du soufre

N° d'essai	Résine N°	Additifs		Tension de claquage [V]	Tension de dépôt [V]	Température de cuisson [°C] (30 min.)	Propriété des pellicules cuites		
		Type	% rapporté à la matière solide				Aspect	Épaisseur de la pellicule [µm]	Dureté pendule selon König
1	6	MBTS	5	375	300	180	uni mate	17	155
2	"	TMD	5	380	300	180	" "	16	145
3	"	DPTT	10	385	300	180	uni mate	13	135
4	"	DNPS	10	310	275	180	" brillant	24	105
5	"	S	5	390	300	180	" "	17	125
6	"	"	10	390	300	180	" "	15	142
7	"	"	10			160	" "	15	125
8	"	"	10			140	" "	14	117
9	"	"	20	385	300	180	" mate	15	172
10	"	"	50	385	300	180	" "	14	128
11	"	"	75	385	300	180	" brillant	12	111
12	"	S+MBT	20+2	405	300	180	" "	15	190
	"					160	" "	13	189
	"					140	" "	13	160
	"					120	" "	15	98
13	"	S+MBTS	10+1	405	300	180	" "	17	180
14	"	S+DPG	10+1	390	300	180	" "	17	196
15	"	S+DPTT	10+1	395	300	180	" "	12	163
16	"	S+DETU	10+1	395	300	180	" "	16	200
17	"	S+ZDEC	10+1	330	300	180	" "	19	159
18	"	MBT+ZMBT +DPG+S	0,75+0,75 +0,8+2,25	405	300	180	" "	15	146
19	"	S+Isopro- pyldi- xynthogen	10+1	375	300	180	" "	17	115
20	7	S	5	420	375	140	" "	18	105
21	3	S	5	400	375	160	" "	19	121
22	5	S	5	285	225	180	" "	25	119
23	4	S	5	200	150	180	" "	25	114
24	9	S	5	280	250	160	" "	20	109
25	10	S	5	190	175	180	" "	22	124
26	2	S+MBTS	5+0,5	130	75	160	" "	12	144
27	1	S+MBTS	5+0,5	175	125	140	finerondul- brillant	27	107
28	11	S+MBTS	10+1	400	200	180	lations, irrégulier	35	199
29	12	S+MBTS	5+0,5	500	200	180	uni irrégulier	20	108
30	13	S+MBTS	5+0,5	400	200	180	irrégulier	32	155

Tableau 3

Dépôt par cataphorèse de résines modifiées par des diuréthanes
comportant du soufre et éventuellement des accélérateurs de vulcanisation

N° d'essai	N° de la résine	Modification	Rapport molaire Résine:di-isocyanate	Additifs		Tension de dépôt [V]	Température de cuisson [°C] (30 min.)	Pellicules cuites		
				Type	par rapport à la matière solide			Aspect	Epaisseur de la pellicule (μm)	Dureté pendule selon König
1	8	TDI-MA-OH	1:4	S+MBTS	10+1	300	140	légèrement ondulé, brillant	25	121
2	8	MDI-HEMA	1:4	S+MBTS	10+1	300	140	légèrement ondulé, brillant	29	119
3	8	TDI-BCHM	1:4	S+MBTS	10+1	300	140	uni, brillant	22	126
4	8	TDI+HPMA	1:4	S+MBTS	10+1	300	140	uni, brillant	17	116

Tableau IV

Dépôt par cataphorèse de résines époxydes modifiées par des hydrazides

N° d'essai	N° de la résine	Additif		Tension de claquage [V]	Tension de dépôt [V]	Température de cuisson (°C) (30 min.)	Pellicule cuite		
		Type	% rapporté à la matière solide				Aspect	Epaisseur (µm)	Dureté crayon
1	14	S+MBT	20+2	260	200	180	uni, brillant	20	> 9 H
2	15	S+MBT	20+2	220	180	180	uni, brillant	25	> 9 H
3	16	S+MBTS	10+1	320	250	180	uni, brillant	32	> 9 H
4	17	S+MBTS	10+1	250	200	180	fines soufflures, brillant	35	> 9 H

T a b l e a u 5

Dépôt par cataphorèse de résines pigmentées additionnées de soufre et éventuellement d'accélérateurs de vulcanisation.

N° d'essai	N° de la résine	N° de la pâte pigmentaire	Rapport Résine : pigment	Additif ^{X₁}		Tension de claquage [V]	Tension de dépôt /V/	Température de cuisson (°C) (30 min.)	Pellicule cuite			
				Type	% rapporté à la matière solide				Aspect	Epaisseur (µm)	Dureté pendule selon König	Essai au brouillard salin (h)
1	6	1	1:0,24	S	5	310	280	180	uni, brillant	13	175	> 250
								160		14	157	"
								140		13	140	"
2	6	2	1:0,29	S	5	305	300	180	"	15	165	"
								160		15	145	> 250
								140		15	138	"
3	6	3	1:0,28	S	5	330	280	180	"	13	156	"
								160		13	152	> 250
								140		13	138	"
4	6	4	1:0,155	S+MBTS	5+0,5	420	375	180	"	19	182	"
								160		18	158	> 250
								140		18	142	"

X₁ L'additif S est incorporé dans la pâte pigmentaire.

Essai au brouillard salin : pas d'infiltration vers les points d'intersection.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la réticulation de compositions de revêtement déposables par voie cathodique, contenant éventuellement des pigments, des colorants, des charges, des solvants, des produits auxiliaires pour vernis et des composants de réticulation supplémentaires, et qui sont à base d'une résine cationique à azote basique, soluble ou dispersables dans l'eau, se présentant au moins en partie sous forme de sel, ce procédé étant caractérisé par le fait qu'on amène en contact avec le soufre et/ou avec un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation sulfurés, éventuellement en combinaison avec un ou plusieurs accélérateurs de vulcanisation sans soufre, une résine cationique ayant un poids moléculaire d'au moins 1000 et une teneur en doubles liaisons de 2 à 20 équivalents/1000 g, qui contient éventuellement des atomes de carbone tertiaires, et qu'après le dépôt par cataphorèse, on durcit à des températures commençant à 120°C.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que la résine utilisée a une teneur en doubles liaisons de 6 à 15 équivalents/1000 g et qu'elle ne contient aucun groupement ester.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la résine utilisée est un produit de réaction d'au moins

- (A) un polydiène époxydé, et/ou
 - (B) un bisglycidyléther d'un polyphénol, et
 - (C) un composé amide qui est formé à partir d'un ou plusieurs acides gras supérieur(s), essentiellement insaturé(s) et d'une polyamine et qui peut contenir un groupe cétimine ou un groupe hydroxyle, et/ou
 - (D) un composé hydrazide qui contient des groupes amino tertiaires et, éventuellement,
 - (E) une amine secondaire organique
- et qu'elle est rendue dispersable dans l'eau avec un acide par formation de groupes cationiques.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la résine utilisée comporte un excès de groupe époxydé

dans le cas où on utilise au moins un polydiène époxydé.

5 5. Procédé selon les revendications 3 et 4, caractérisé par le fait que le composant (A) est un époxypolybutadiène 1,2, un époxypolybutadiène-1,4 ou bien un composé époxy d'un polybutadiène avec la liaison 1,4 et la liaison 1,2.

6. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le composant (B) est un bisglycidyléther à base de bisphénol A.

10 7. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le composant (C) est le produit de réaction des acides gras ricinéniques et/ou des acides gras de l'huile de lin avec la diéthylènetriamine et peut contenir un groupe cétimine.

15 8. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que le composant (D) est préparé par réaction d'esters acryliques ou d'esters méthacryliques ou d'esters d'acide α -halogénocarboxyliques avec des dialkylamines à longue chaîne en C_1 - C_{18} ou avec des dialcénylamine à longue chaîne en C_2 - C_{18} ou bien avec des composés amide selon la revendication 7, puis par hydrazinolyse de l'hydrazide d'acide carboxylique
20 formé comportant un groupe amino tertiaire.

9. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'amine (E) secondaire organique est la diéthylamine et/ou la méthyléthanolamine et/ou la diéthanolamine.

25 10. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que la résine est modifiée avec des dérivés d'uréthanes et/ou des dérivés d'urée, qui comportent des doubles liaisons.

11. Revêtement durci obtenu selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.