

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :

2 535 728

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

83 17654

⑤1 Int Cl³ : C 08 G 59/50; C 07 D 263/04, 265/06; C 09 D
3/58 // C 09 C 3/10; C 25 D 9/02.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 7 novembre 1983.

③0 Priorité AT, 5 novembre 1982, n° A 4035/82.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 19 du 11 mai 1984.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : VIANOVA KUNSTHARZ AKTIENGE-
SELLSCHAFT. — AT.

⑦2 Inventeur(s) : Willibald Paar et Helmut Hönig.

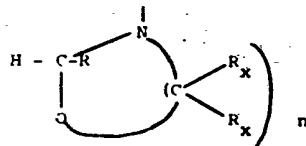
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Plasseraud.

⑤4 Procédé de préparation d'esters cationiques de résines époxydes, produits obtenus par ce procédé et leur utilisation en tant que liants pour peintures et vernis.

⑤7 Procédé de préparation d'esters cationiques de résines époxydiques, les produits obtenus par ce procédé et leur application en tant que liants pour peintures et vernis à cuire au four, en particulier pour l'électro-déposition cationique.

On fait réagir des composés résineux portant au moins deux groupes époxy avec des acides carboxyliques et éventuellement des alkylamines et/ou alcanolamines primaires ou secondaires en utilisant en tant qu'acide carboxylique, en totalité ou en partie, un produit de réaction d'un anhydride d'acide dicarboxylique et d'une amine tertiaire contenant un élément de structure de formule



dans laquelle R et R_x = H ou alkyle ou aryle éventuellement substitué et n = 2 ou 3, le produit final exempt de groupes époxydes devant présenter un indice d'amine d'au moins 35; de préférence de 40 à 140 mg de KOH/g.

FR 2 535 728 - A1

D

Procédé de préparation d'esters cationiques de résines
époxydes, produits obtenus par ce procédé et leur uti-
lisation en tant que liants pour peintures et vernis

5 La présente invention concerne un procédé de
préparation d'esters cationiques de résines époxydes,
les produits obtenus par ce procédé et leur utilisation,
après protonisation de leurs groupes amino basiques à
l'aide d'acides minéraux ou organiques, en tant que liants
10 diluables à l'eau pour peintures et vernis. Ces liants
peuvent être utilisés avec un avantage particulier dans
l'électrodéposition cathodique en immersion (EDCI). Dans
un mode de réalisation particulier de cette utilisation,
on les met en oeuvre dans des pâtes pigmentaires servant
15 à la préparation de peintures pour EDCI.

Dans les demandes de brevets Européens 00 28 401
et 00 28 402, on décrit des liants pour EDCI contenant en
tant que groupes protonisables, en totalité ou en partie,
des groupes oxazolidines. Selon ces demandes de brevet ,
20 ces groupes sont introduits dans des polymères contenant
des groupes hydroxy, soit par l'intermédiaire de liaisons
uréthannes, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'un mono-
adduct d'une N-hydroxyalkyl-oxazolidine et d'un diisocyanate,
soit par l'intermédiaire d'une liaison ester, à l'aide d'un
25 héli-ester d'acide dicarboxylique et d'une N-hydroxyalkyl-
oxazolidine.

Selon plusieurs autres demandes de brevet non
encore publiées (demandes de brevets autrichiens 2224/80,
2225/80, 4364/81, 391/82, 3273/82, 2261/82, 2262/82, 2289/82).
30 Les groupes basiques sont introduits dans des molécules de
résines époxydes en totalité ou en partie sous la forme
de groupes oxazolidines, par des moyens variés. On fait
réagir entre autres avantageusement des oxazolidines
portant des groupes hydroxy, après réaction avec des
35 anhydrides d'acides dicarboxyliques, par le groupe carboxyle

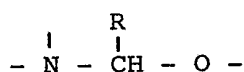
restant, avec les groupes époxydes des résines époxydes.

Toutefois, par la double liaison ester reliant le reste d'oxazolidine à la résine époxyde, on introduit dans la

5 molécule des groupes hydrophiles et, de plus, sensibles à une scission et qui, dans des cas variés peuvent affecter négativement les propriétés des produits et des pellicules des peintures ou vernis préparés à partir de ces produits.

On a maintenant trouvé que des systèmes cycliques

10 à 5 ou 6 chaînons exempts de groupes hydroxyle et contenant dans le cycle la structure

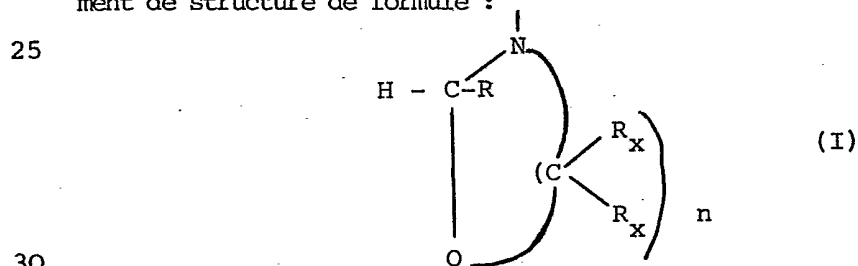


étaient également aptes à une réaction avec les anhydrides

15 d'acides dicarboxyliques.

L'invention concerne en conséquence un procédé de préparation d'esters cationiques de résines époxydes par réaction de composés résineux portant au moins deux groupes

20 époxydes avec des acides carboxyliques et le cas échéant des alkylamines et/ou alcanolamines primaires et/ou secondaires, caractérisé en ce que l'on utilise en tant qu'acide carboxylique, en totalité ou partie, un produit de réaction d'un anhydride d'acide dicarboxylique et d'une amine tertiaire contenant un élément de structure de formule :



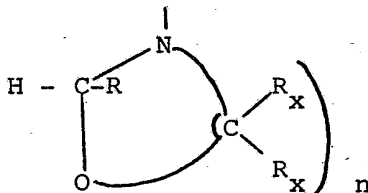
dans laquelle R et R_x représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alkyle ou un reste aryle éventuellement substitué et n est égal à 2 ou 3, la quantité des composants

35 basiques étant choisie de manière telle que le produit final exempt de groupes époxydes présente un indice d'amine d'au

moins 35 et de préférence de 40 à 140 mg de KOH/g.

Les composés résineux portant des groupes époxydes, à au moins deux groupes 1,2-époxydes, sont en particulier les résines époxydes connues, qu'on obtient en faisant réagir des bis-phénols, des novolakes, des glycols, etc avec l'épichlorhydrine ou la méthylépichlorhydrine. On trouve une grande variété de ces produits dans le commerce et ils ont été décrits en détail dans de nombreux manuels. On préfère tout particulièrement les produits à base de bis-phénol A ou de novolakes présentant un poids équivalent d'époxyde de 170 à 1.000. Toutefois, on peut également utiliser d'autres résines portant des groupes époxydes, comme les copolymères contenant du (méth)acrylate de glycidyle.

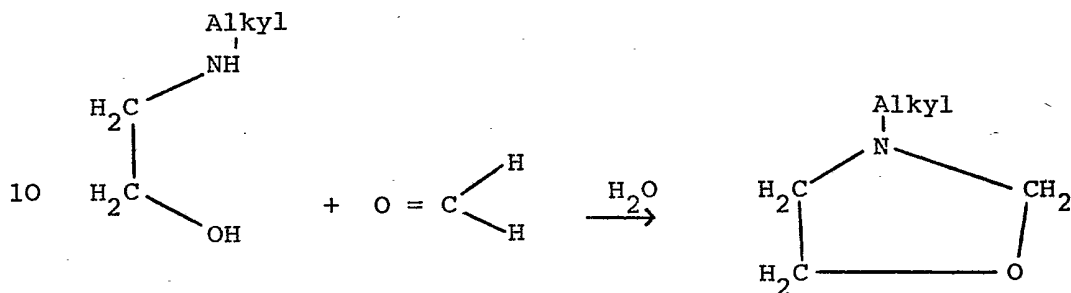
On fait réagir en totalité ou en partie les groupes époxydes de ces composés résineux avec des acides carboxyliques qui ont été obtenus en faisant réagir un anhydride d'acide dicarboxylique avec une amine tertiaire et qui contiennent un élément de structure de formule



Dans cette formule, les symboles R et R_x représentent chacun un atome d'hydrogène ou un reste alkyle ou un reste aryle éventuellement substitué, l'indice n peut être égal à 2 ou 3. Les composés de ce type sont désignés respectivement sous le nom d'oxazolidines (n = 2 ; 5 chaînons cycliques et perhydro-1,3-oxazines (n = 3 ; 6 chaînons cycliques).

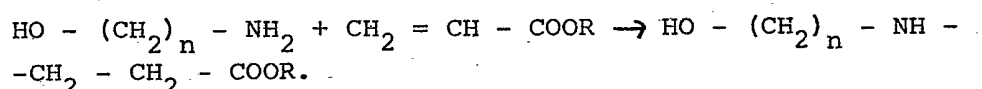
La préparation des composés N-substitués de ce type, utilisables avec un avantage particulier dans le procédé selon l'invention, peut être réalisée simplement

et par des voies variées. Ainsi, pour les éthanolamines ou propanolamines secondaires substituées à l'azote, on peut cycliser par des aldéhydes, avec formation de l'oxazolidine ou perhydro-1,3-oxazine cyclofonctionnelle recherchée :



Parmi les amines substituées à l'azote, et outre les amines N-alkylées, on citera également les éthanolamines ou propanolamines portant un substituant aminoalkyle, comme l'aminoéthyléthanolamine, l'aminoéthylpropanolamine et les composés à structure analogue, en tenant compte toutefois du fait que, s'il existe des groupes amino primaires, ceux-ci doivent être à l'état bloqué, par exemple à l'état de cétimines ; lors de la réaction.

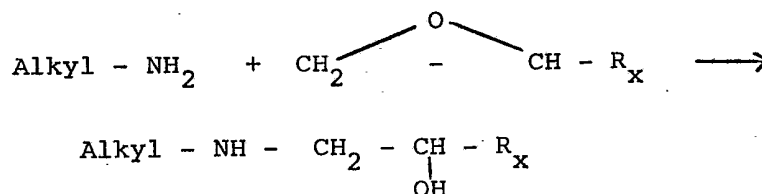
Une autre manière de bloquer les groupes amino primaires consiste à fixer par addition des composés (méth)acryliques sur des amines primaires bêta-(ou gamma)-hydrofonctionnelles :



En dehors des alcanolamines primaires usuelles, on peut naturellement utiliser aussi les composés substitués, par exemple la 2-phényl-2-hydroxy-éthylamine.

Parmi les acrylates monomères, et en plus des esters homologues de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique avec des monoalcools, on peut également utiliser des monomères portant des groupes amino tertiaires, par exemple l'acrylate de diméthylaminoéthyle et ses homologues.

Un autre procédé pour préparer des alcanolamines secondaires appropriées consiste à faire réagir des alkylamines primaires avec des composés monoépoxydiques selon le schéma



10

Les alkylamines primaires en question peuvent consister en alkylamines usuelles à chaîne droite ou ramifiée, y compris les amines grasses, ou en amines primaires-tertiaires du type des dialkylaminoalkylamines, comme la diméthyl- ou la diéthyl-aminopropylamine.

Les composés monoépoxydiques peuvent être constitués par des esters glycidyliques d'acides carboxyliques, en particulier le produit du commerce Cardura E[®] (ester glycidylique d'acides monocarboxyliques ramifiés en C9-C11), par le méthacrylate de glycidyle, par des éthers glycidyliques comme l'éther glycidylique du butylphénol, du phénylphénol, du p-tert-butyl-phénol, ou l'oxyde d'allyle et de glycidyle, ou encore par des oxydes d'hydrocarbures tels que des oxydes d'oléfines ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}^{\text{O}} - \text{CH}_2$) l'oxyde d'octylène ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_4 - \text{CH}^{\text{O}} - \text{CH} - \text{CH}_3$), l'oxyde de styrène ou le mono-oxyde de vinyle et de cyclohexène.

Comme aldéhydes pour la cyclisation, on utilise des aldéhydes aliphatiques ou aromatiques comme le formaldéhyde et ses homologues, le benzaldéhyde, l'aldéhyde anisique ou l'aldéhyde salicylique.

Les procédés de préparation utilisés pour les divers représentants des amines cycliques tertiaires à utiliser dans le procédé selon l'invention sont décrits en détails dans les exemples ci-après. On peut également

35

préparer des mélanges de plusieurs types de ces composés en faisant réagir en commun diverses hydroxyamines avec des aldéhydes.

5 La réaction de ces amines avec l'anhydride d'acide dicarboxylique est effectuée à une température de 50 à 100°C, éventuellement en présence d'un solvant inerte, et poursuivie jusqu'à ce qu'on atteigne l'indice d'acide calculé pour le composé monocarboxylé.

10 On peut utiliser en tant qu'anhydrides d'acides dicarboxyliques des anhydrides d'acides dicarboxyliques aliphatiques ou cycloaliphatiques saturés ou insaturés, par exemple les anhydrides de l'acide succinique et de ses homologues, ou des acides dicarboxyliques aromatiques à
15 des stades d'hydrogénation variés, ou de l'acide maléique. On peut également utiliser les anhydrides d'acides dicarboxyliques aromatiques, par exemple l'anhydride o-phthalique ou les anhydrides d'acides o-naphtoïques. On utilise de préférence l'anhydride tétrahydrophtalique.

20 Les composés monocarboxylés ainsi obtenus sont mis à réagir à une température de 60 à 75°C avec les composés portant les groupes époxydes jusqu'à un indice d'acide inférieur à 3 mg de KOH/g.

 Les groupes époxydes des résines di- ou poly-
25 époxydiques qui ne participent pas à la réaction à l'introduction des produits intermédiaires portant des groupes oxazolidines sont mis à réagir avec d'autres composés modifiants portant des atomes d'hydrogène actifs, par exemple des acides carboxyliques ou des amines. Les produits
30 à transformer en liants pour l'électrodéposition en immersion sont pratiquement exempts de groupes époxydes qui n'ont pas réagi. On peut utiliser en tant qu'acides carboxyliques des acides carboxyliques à longue chaîne tels que des acides gras d'huiles, saturés ou insaturés, mais égale-
35 ment des acides monocarboxyliques alpha, bêta-insaturés

comme l'acide (méth)acrylique ou encore des héli-esters
d'acides dicarboxyliques et d'alcools saturés ou insaturés
ou d'hydroxyalkyloxazolidines ou des esters partiels d'aci-
des tricarboxyliques. Des modifications analogues sont
5 décrites dans la demande de brevet européen 00 28 402. En
augmentant simultanément le poids moléculaire, on peut
également utiliser, en proportions mineures, des acides
dicarboxyliques aliphatiques. Toutefois, lorsqu'on utilise
10 des amines primaires ou secondaires, il faut respecter les
conditions spécifiées pour l'indice d'amine total et tenir
compte de l'influence de la viscosité, sinon on modifierait
trop fortement les paramètres de la déposition électrophorétique.

Dans un mode de réalisation particulièrement avan-
15 tageux du procédé, après la réaction de la résine époxyde
avec les produits intermédiaires portant des groupes oxazo-
lidines et les autres agents modifiants, les liants préparés
conformément à l'invention sont soumis à une hydrolyse acide
à une température de 50 à 80°C dans laquelle les cycles
20 oxazolidines sont vraisemblablement ouverts en partie avec
formation de groupes méthylols substitués.

Ce traitement subséquent provoque des réactions qui,
autrement, ne se produiraient que dans le produit de revê-
tement fini ou dans le bain de revêtement. A cet effet, on
25 traite le produit de réaction par de l'eau et une partie de
l'acide utilisé ultérieurement pour la neutralisation,
pendant quelques heures à la température indiquée.

On peut broyer les liants de manière connue en
soi avec des pigments, et pour la préparation d'un produit
30 prêt à l'application, neutraliser en partie ou totalement
par des acides organique ou minéraux à des PH de 4 à 7 puis
diluer, de préférence à l'aide d'eau déminéralisée, à une
teneur en matières solides de 5 à 20 % pour l'utilisation
dans le revêtement par électrodéposition. Les liants prépa-
35 rés conformément à l'invention, même à de bas degrés de

neutralisation, ont une excellente aptitude à la dilution par l'eau. L'utilisation d'additifs et de produits auxiliaires et les conditions à respecter pour le revêtement d'un support branché en cathode sont connues du spécialiste et ne demandent pas d'explications complémentaires. Les produits préparés conformément à l'invention conviennent tout particulièrement à l'utilisation en tant que milieux de broyage pour des pigments et des matières de charge. Dans ce cas également, les modes opératoires sont connus du spécialiste.

En raison de leur structure, les liants préparés conformément à l'invention ont des propriétés d'auto-réticulation et donnent à la cuisson à une température de 180 à 200 °C des pellicules homogènes et résistantes. On peut préparer à l'aide des liants selon l'invention des peintures auto-réticulantes pour électrodéposition répondant lorsque obtenus à des températures de cuisson de 160 à 180°C, aux exigences nécessaires dans la pratique telles que la haute résistance à l'humidité et au brouillard salin lorsque les liants présentent un indice de double liaison d'au moins 0,8, c'est-à-dire qu'ils contiennent au moins 0,8 double liaison terminale pour 1.000 unités de poids moléculaire. Du fait que les liants portent des groupes hydroxyle libres, la formation de pellicule peut également être réalisée à l'aide d'agents réticulants additionnels tels que des di- ou poly-isocyanates bloqués, des résines aminées et des résines phénoliques.

Lorsqu'on les utilise comme milieux de broyage pour des pigments, la tendance au durcissement suffit habituellement pour que en combinaison avec d'autres composants résineux auto-réticulants, on parvienne aux propriétés de résistance nécessaires pour le système.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée. Sauf indication contraire, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids. Toutes les indications figurant dans les tableaux

se rapportent aux matières solides.

Dans les exemples qui suivent, on a utilisé les abréviations suivantes :

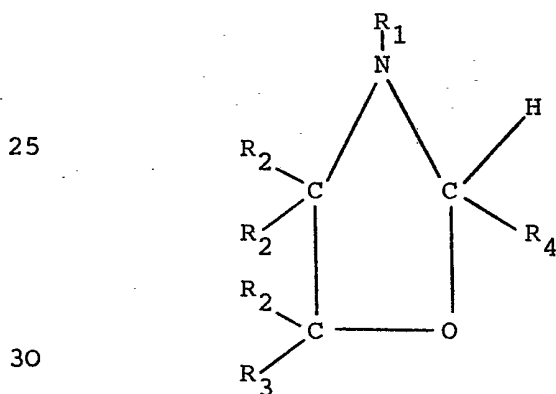
5	METOLA	N-méthyléthanolamine
	ETOLA	N-éthyléthanolamine
	MOLA	monoéthanolamine
	MIPOLA	monoisopropanolamine
	MPOLA	monopropanolamine
10	BA	n-butylamine
	HA	n-hexylamine
	LA	laurylamine
	DMAPA	diméthylaminopropylamine
	DEAPA	diéthylaminopropylamine
15	AEEA	aminoéthyléthanolamine
	APEA	aminopropyléthanolamine
	DEA	diéthylamine
	DBA	dibutylamine
	FA	paraformaldéhyde à 91 %
20	BZA	aldéhyde benzoïque
	ANA	aldéhyde anisique
	SA	aldéhyde salicyclique
	BUAC	acrylate de butyle
	EHAC	acrylate de 2-éthylhexyle
25	EMAC	méthacrylate d'éthyle
	BUMAC	méthacrylate de butyle
	GMAC	méthacrylate de glycidyle
	EHGE	éthyl-2-hexyl glycidyl- éther
30	AGE	allyl glycidyl éther
	CE	Cardura E
	MIBK	méthylisobutylcétone
	APHE	acétophénone
35	CHX	cyclohexanone

	TMSA	anhydride trimellitique
	THPSA	anhydride tétrahydrophthalique
	PSA	anhydride phtalique
5	MSA	anhydride maléïque
	BSA	anhydride succinique
	GSA	anhydride glutarique
	HHPSA	anhydride hexahydrophthalique
	HEMA	méthacrylate d'hydroxyéthyle
10	HEA	acrylate d'hydroxyéthyle
	MET	méthanol
	ETHEX	2-éthylhexanol
	BUT	n-butanol
	ET	éthanol

15 Préparation des produits intermédiaires utilisés dans les exemples

1. Préparation des amines tertiaires cycliques

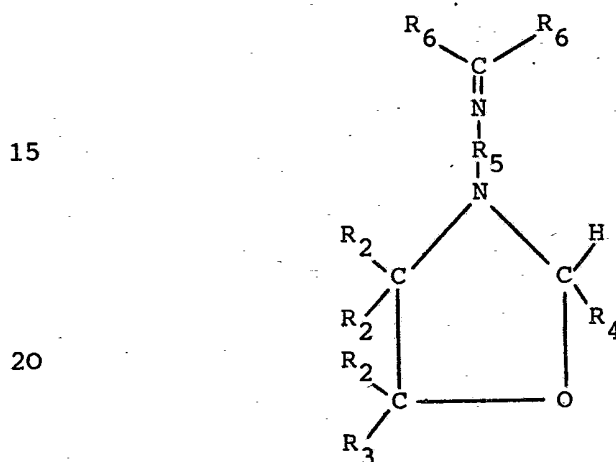
1.1. partant d'éthanolamines ou propanolamines secondaires substituées à l'azote, la cyclisation par un
 20 aldéhyde à 80 - 120°C avec élimination de l'eau de réaction par azéotropie donne un composé de formule I



ou le composé à cycle à 6 chaînons correspondant,
 R_1 représentant un groupe alkyle en C1-C4,
 R_2 un atome d'hydrogène ou un groupe CH_3 ,
 35 R_3 un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ou phényle,

R_4 un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C1-C12 ou un groupe aryle éventuellement substitué.

1.2 On part d'éthanolamines ou propanolamines portant des substituants aminoalkyles, et dont les groupes amino primaires sont bloqués par formation de cétimines. A l'amine on ajoute à une température de 30 à 60°C, la cétone, en refroidissant. On élimine ensuite l'eau de réaction par distillation azéotropique à une température de 80 à 120°C. La cyclisation par l'aldéhyde est effectuée comme décrit précédemment.



Formule II

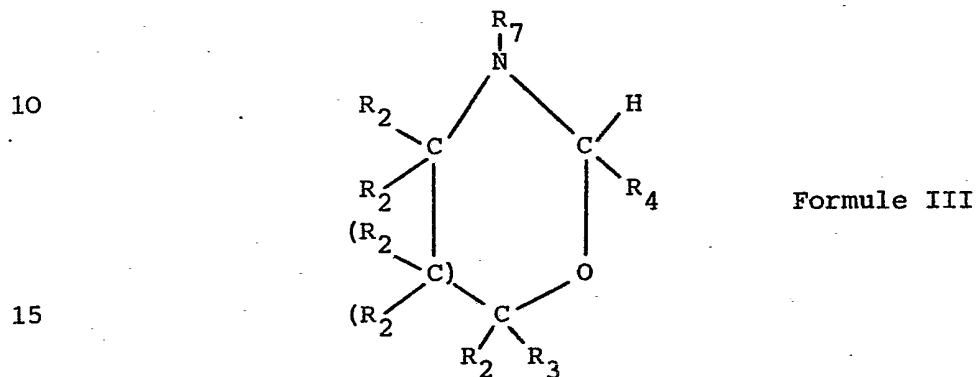
Dans la formule II ci-dessus,

R_5 représente un reste alkylène à chaîne droite ou ramifiée ou cyclique en C2-C12 ou un reste aralkyle,
 R_6 représente un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C1-C4, un groupe aryle ou un atome d'hydrogène, ou bien les deux symboles R représentent ensemble un groupe alkylène éventuellement substitué par des groupes alkyles, aryles ou alcoxy et formant un cycle.

1.3 On part d'amines primaires à fonctions bêta- (ou gamma-) -hydroxy dont le groupe amino primaire a déjà réagi avec un composé (méth)acrylique. A cet effet, dans le premier stade opératoire, on ajoute le (méth)acrylate

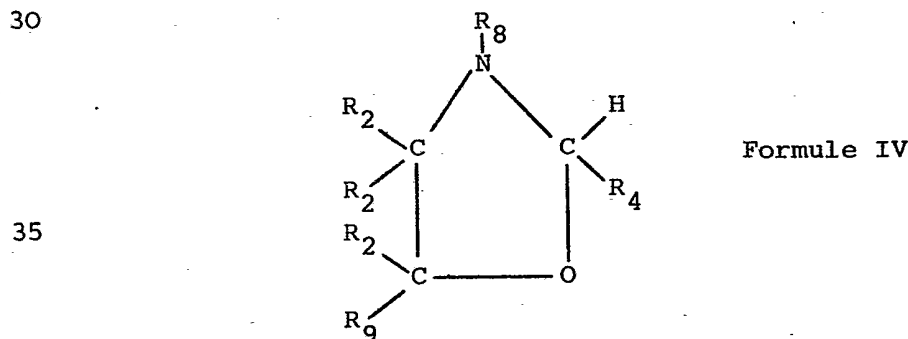
12

lentement à 30 - 35°C, à l'amine en refroidissant. La réaction est ensuite complétée en 1 à 3 h à 70 - 80°C (de préférence à 140°C pour les méthacrylates). On ajoute
 5 ensuite l'aldéhyde à 70 - 80°C et on procède à la cyclisation en éliminant l'eau de réaction par azéotropie à une température de 80 à 120°C.



Dans la formule III ci-dessus, R_7 représente le reste d'un monomère acrylique ou méthacrylique mono-
 20 fonctionnel pour les doubles liaisons, après réaction avec un atome d'hydrogène actif.

1.4 Partant d'alkylamines primaires, la réaction avec les composés mono-époxydes donne des alkyl-alcanolamines secondaires. A cet effet, on ajoute le composé
 25 monoépoxyde, à une température de 60 à 120°C, en 1 à 2 h, à l'amine. La réaction est complétée à la même température en 3 h environ. La cyclisation par l'aldéhyde est effectuée comme décrit précédemment. On obtient une amine cyclique à 5 chaînons de formule IV :



dans laquelle R_8 représente un groupe alkyle à chaîne droite ou ramifiée en C2-C18, un groupe cycloalkyle ou aralkyle, ou un groupe amino tertiaire portant les groupes mentionnés et

R_9 représente un reste hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique saturé ou insaturé contenant éventuellement des groupes éthers ou esters.

On trouvera dans le tableau 1 ci-après une énumération des produits de départ (en unité de poids) pour la préparation des amines cycliques tertiaires de formule I à IV mises en oeuvre ci-après.

2. Préparation des composés monocarboxylés à utiliser conformément à l'invention (MCV)

On fait réagir les composants énumérés dans le tableau 2 à la température indiquée jusqu'à l'indice d'acide calculé du composé monocarboxylé. Le cas échéant, la réaction peut être effectuée en présence de solvants inertes tels que le xylène ou l'éther diméthylque du diéthylène-glycol.

3. Préparation des esters partiels d'acides polycarboxyliques utilisés comme agents modifiants

A partir des anhydrides d'acides di- et tri-carboxyliques et des monoalcools énumérés dans le tableau 3, on prépare des hémiesters ou esters partiels. La réaction peut également être effectuée le cas échéant en présence de solvants inertes (cf. 2).

Exemples 1 à 21 (selon l'invention)

On mélange les produits de départ énumérés dans le tableau 4 et on maintient à une température de 75 à 80°C jusqu'à un indice d'acide inférieur à 3 mg de KOH/g. La réaction peut être également effectuée le cas échéant en présence de solvants tels que des éthers de glycols, en particulier l'éther monoéthylque de l'éthylène glycol.

Dans le mode de réalisation préféré, le produit

14

- de réaction qui se présente à l'état de solution à 62 - 72 % est additionné de 10 millimoles d'acide acétique pour 100 g de résine solide, dilué à l'eau à une teneur en matières solides de 60 % en poids et maintenu pendant 3 h environ sous agitation à une température de 50 à 70°C. Avant les autres opérations, on peut encore diluer les liants par un complément d'un solvant tel que le diacétone-alcool ou un éther de glycol.

10

TABLEAU 1

VP	Formule	amine	(méth)acrylate	monoépoxyde	cétone	Conditions de réaction h/° C	aldéhyde
1	I	75 METOLA					106 BZA
2	I	89 ETOLA					136 ANA
3	I	89 ETOLA					33 FA
4	III	61 MOLA	128 BUAC			1 / 70	33 FA
5	III	75 MIPOLA	184 EHAC			2 / 75	106 BZA
6	III	61 MOLA	114 EMAC			2 / 120	136 ANA
7	III	61 MOLA	184 EHAC			1 / 75	106 BZA
8	III	75 MPOLA	184 EHAC			1 / 70	33 FA
9	III	75 MPOLA	142 BUMAC			2 / 140	136 ANA
10	IV	73 BA		186 EHGE		2 / 120	33 FA
11	IV	101 HA		114 AGE		1 / 110	106 BZA
12	IV	73 BA		142 GMA		1 / 100	136 ANA
13	IV	102 DMAPA		240 CE		1 / 120	33 FA
14	IV	130 DEAPA		186 EHGE		1 / 115	122 SA
15	IV	73 BA		240 CE		2 / 130	106 BZA
16	IV	188 LA		114 AGE		2 / 130	33 FA
17	II	104 AEEA			100 MIBK		33 FA
18	II	118 APEA			120 APHE		106 BZA
19	IV	104 AEEA			98 CHX		136 ANA

1 TABLEAU 2

	MCV	anhydride d'acide dicarboxylique	amine cyclique tertiaire selon tableau 1	Température de réaction, °C
5	1	114 GSA	101 VP 3	80
	2	98 MSA	347 VP 5	60
	3	152 THPSA	271 VP 8	85
10	4	148 PSA	354 VP 13	70
	5	100 BSA	333 VP 7	80
	6	154 HHPSA	207 VP 2	90
	7	98 MSA	401 VP 15	65
15	8	148 PSA	302 VP 19	70
	9	152 THPSA	271 VP 10	85
	10	114 GSA	198 VP 17	75
	11	148 PSA	335 VP 9	90
20	12	98 MSA	293 VP 6	65
	13	100 BSA	420 VP 14	65
	14	152 THPSA	163 VP 1	70
	15	148 PSA	308 VP 18	75
25	16	100 BSA	201 VP 4	75
	17	114 GSA	303 VP 11	80
	18	148 PSA	333 VP 12	75
30	19	152 THPSA	198 VP 17	75
	20	98 MSA	101 VP 4 167 VP 7	60
	21	100 BSA	157 VP 16 82 VP 1	85

- 17 -

1 TABLEAU 3

5	HE	anhydride d'acide dicarboxylique	monoalcool	Température de réaction, °C
10	1	98 MSA	130 HEMA	85
	2	148 PSA	32 MET	70
	3	152 THPSA	116 HEA	85
15	4	58 TMSA	130 ETHEX	100
		106 PSA		
	5	100 BSA	130 HEMA	85
20	6	98 MSA	65 ETHEX 37 BUT	95
	7	152 THPSA	32 MET	75
	8	148 PSA	74 BUT	95
	9	98 MSA	116 HEA	85
	10	100 BSA	46 ET	80

TABLEAU 4

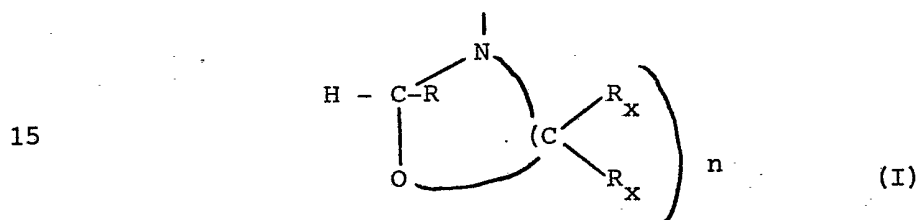
Ex. n°	résine époxyde		MCV		HF ou acides monocarboxyliques		amine		Indice d'ammonification mg KOH/g
	g	Type	g	Type	g	Type	g	équivalent	
1	400 I	2,0	542/ 17	1,3	144/ 2	0,8	22 DEA	0,3	75
	500 II	1,0					31 DMAPA	0,6	
2	532 III	2,8	482/ 16	1,6	257/ 9	1,2	-	-	70
3	200 I	1,0	280/ 19	0,8	138/ MACS	1,6	44 DEA	0,6	91
	500 II	1,0							
	190 III	1,0							
4	360 I	1,8	323/ 1	1,5	184/ 7	1,0	--	-	54
	700 IV	0,7							
5	500 II	1,0	898/ 7	1,8	-	-	29 DEA	0,4	87
	342 III	1,8					39 DEAPA	0,6	
6	380 III	2,0	325/ 6	0,9	274/ 1	1,2	31 DMAPA	0,6	49
	700 IV	0,7							
7	600 I	3,0	866/ 5	2,0	-	-	73 DEA	1,0	109
8	300 I	1,5	676/ 13	1,3	402/ 3	1,5	--	-	72
	650 III	1,3							
9	1200 II	2,4	254/ 9	0,6	86/ MACS	1,0	103 DBA	0,8	48
10	320 I	1,6	315/ 14	1,0	323/ 4	1,4	26 DEAPA	0,4	51
	152 III	0,8							
	400 IV								
11	300 I	1,5	407/ 21	1,2	115/ 5	0,5	44 DEA	0,6	111
	228 III	1,2					20 DMAPA	0,4	

TABLEAU 4 (suite)

Ex. n°	résine époxyde		NVC		HE ou acides monocarboxylique		AMINE		Indice d'amini- nes mg de KOH/g
	g	Type	g	Type	g	Type	g	équiv.	
12	300 I	1,5	552/ 4	1,1	72 / ACS	1,0	--	-	81
	600 IV	0,6							
13	1050 II	2,1	757/ 2	1,7	--	-	29 DEA	0,4	64
14	456 III	2,4	483/ 11	1,0	120 / 6	0,6	41 DMAPA	0,8	92
	260 I	1,3					39 DBA	0,3	
15	247 III	1,3	274/ 12	0,7	146 / 10	1,0	31 DMAPA	0,6	90
	500 II	1,0					44 DEA	0,6	
16	800 IV		540/ 8	1,2	--	-			89
17	440 I	2,2	592/ 3	1,4	222/ 8	1,0	39 DEAPA	0,6	66
	400 II	0,8							
18	560 I	2,8	593/ 15	1,3	300/ 6	1,5	--	-	100
19	400 I	2,0	403/ 20	1,1	205/ 1	0,9	51 DEA	0,7	57
	700 IV	0,7							
20	1100 II	2,2	337/ 18	0,7	129/ 7	0,7	15 DEA 39 DEAPA	0,2 0,6	52
21	475 III	2,5	406/ 10	1,3	86/ ACS	1,2	--	-	151

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'esters cationiques de
résines époxydes par réaction de composés résineux portant
au moins deux groupes époxydes avec des acides carboxyliques
et le cas échéant des alkylamines et/ou alcanolamines
primaires et/ou secondaires, caractérisé en ce que l'on
utilise en tant qu'acide carboxylique, en totalité ou en
partie, un produit de réaction d'un anhydride d'acide
dicarboxylique et d'une amine tertiaire, contenant un
élément de structure de formule :



- dans laquelle R et R_x représentent chacun un atome d'hydro-
gène ou un groupe alkyle ou un groupe aryle éventuellement
substitué et n est égal à 2 ou 3, en choisissant la quantité
des composants basiques de manière telle que le produit
final exempt de groupes époxydes présente un indice d'amine
d'au moins 35 et de préférence de 40 à 140 mg de KOH/g.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé
en ce que l'on procède à la modification des composés
portant au moins deux groupes époxydes à une température de
60 à 75°C en faisant réagir les agents modifiants à fonctions
carboxyles jusqu'à un indice d'acide inférieur à 3 mg de
KOH/g.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2,
caractérisé en ce que l'on traite les résines époxydes
modifiées, en présence de 10 millimoles d'acide pour 100 g de
résine solide, pendant plusieurs heures par l'eau à une
température de 50 à 80°C.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3

caractérisé en ce que l'on obtient l'amine tertiaire cyclique de formule I à faire réagir avec l'anhydride d'acide dicarboxylique par cyclisation à l'aide d'un
5 aldéhyde, avec séparation d'eau,

a) à partir d'une éthanolamine substituée à l'azote et/ou d'une propanolamine substituée à l'azote ;

b) à partir de bêta-hydroxyéthyl- ou bêta-hydroxypropylamines primaires éventuellement substituées
10 et/ou de gamma-hydroxyéthyl ou de gamma-hydroxypropylamines après blocage des groupes amino primaires à l'état de cétimines ou par réaction avec des acrylates monomères ;

c) à partir de produits de réaction d'alkylamines primaires avec des composés monoépoxydes.

15 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la réaction entre les anhydrides d'acides dicarboxyliques et les amines tertiaires cycliques est effectuée à une température de 50 à 100°C.

20 6. Application des esters cationiques de résines époxydes préparés par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 en tant que liants pour la préparation de produits de revêtement séchant au four à la condition que les liants contiennent au moins 0,8 double liaison terminale pour 1.000 unités de poids moléculaire et/ou par combinaison
25 avec des agents réticulants.

7. Application des liants préparés par le procédé selon l'une des revendications 1 à 4 en tant que milieux de broyage pour des pigments et/ou matières de charge dans le cadre de la formulation de produits de revêtement.