

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 459 272

A1

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

(21)

N° 79 15258

(54) Composition de peinture par revêtement électrolytique du type à sédiment cathodique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 09 D 3/48; C 25 D 13/06.

(22) Date de dépôt..... 14 juin 1979, à 15 h 9 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 2 du 9-1-1981.

(71) Déposant : Société dite : NIPPON SODA COMPANY, LTD., résidant au Japon.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

La présente invention concerne une composition de peinture ayant une solubilité ou une dispersibilité dans l'eau et elle se rapporte plus particulièrement à une composition de peinture qui consiste à utiliser un produit à revêtir comme cathode, et à accomplir ainsi de façon
5 avantageuse une étape de revêtement électrolytique.

Ces dernières années, le procédé de revêtement électrolytique s'est remarquablement développé comme méthode industrielle de revêtement. Les peintures et les procédés de
10 revêtement utilisés dans ce domaine sont très variés. Comme résines principales pour revêtement électrolytique que l'on a utilisées jusqu'à maintenant, on peut citer une résine ayant un groupe carboxyle contenant par exemple une huile de maléate, un maléate polybutadiène, un maléate époxy ester et une résine
15 alkyde ou une résine acryle contenant de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique comme composant de son polymère. Ces résines se solubilisent dans l'eau en les neutralisant avec une base comme de l'ammoniac, une amine organique ou de la potasse et ainsi un procédé de revêtement électrolytique
20 du type à sédiment anodique a été accompli dans la pratique en utilisant le produit devant être revêtu comme anode.

Mais, selon le procédé de revêtement électrolytique du type à sédiment anodique, le produit en métal devant être revêtu est utilisé comme anode et l'oxygène est généré
25 par une électrolyse de l'eau et ainsi, le produit en métal est oxydé par cet oxygène et cela provoque un phénomène tel qu'une dissolution d'une partie du métal oxydé.

Habituellement, le produit en métal revêtu voulu est d'abord traité avec un ou plusieurs sels de phosphate pour
30 améliorer sa nature anti-corrosive et à cette occasion, le phénomène ci-dessus mentionné se produit également et en conséquence, selon ce procédé de revêtement électrolytique du type à sédiment anodique, la nature anti-corrosive considérée comme la propriété la plus importante, parmi les
35 propriétés pratiques d'une pellicule enduite, est remarquablement détériorée. Cela est un inconvénient.

Par ailleurs, et selon le procédé de revêtement électrolytique du type à sédiment cathodique, le produit métallique enduit et voulu est utilisé comme cathode et la dissolution

de l'oxyde d'un métal du produit métallique ou la dissolution de la couche préliminairement traitée peut être empêchée. En conséquence, on peut s'attendre à améliorer remarquablement les divers inconvénients ci-dessus mentionnés se produisant avec le type à sédiment anodique.

Du point de vue ci-dessus, diverses propositions ont été faites jusqu'à maintenant pour des résines de revêtement électrolytique du type à sédiment cathodique. Mais ces techniques antérieures ne permettent pas d'atteindre un niveau suffisant pour diverses peintures ayant les caractéristiques importantes d'une peinture pour revêtement électrolytique, en d'autres termes, en ce qui concerne l'effet de durcissement de la pellicule, la régularité de la surface enduite, la stabilité du bain, la dispersibilité des pigments et la puissance de jet et analogues.

La présente invention a pour objet d'améliorer les inconvénients ci-dessus mentionnés et elle se rapporte à une composition de peinture pour dépôt électrolytique du type à sédiment cathodique ayant une propriété supérieure de revêtement, en ce qui concerne l'effet de durcissement de la pellicule, la régularité de la surface enduite, la flexibilité de la pellicule ou sa nature adhésive de fixation et l'effet anti-corrosif et l'effet anti-alcalin comme propriété chimique, ainsi que la stabilité du bain, la dispersibilité des pigments et la puissance de jet.

En d'autres termes, la présente invention concerne une composition de peinture par dépôt électrolytique du type à sédiment cathodique qui comprend (I) un matériau d'addition (qui sera appelé ci-après composant [I]) consistant en un homopolymère ou copolymère de butadiène ayant un groupe époxy à la partie terminale de la chaîne du polymère ou en une partie intramoléculaire de la chaîne du polymère (ci-après polymère de butadiène ayant un groupe époxy) et un composé amino basique et (II) un matériau partiel d'addition (qui sera appelé ci-après composant [II]) consistant en une résine époxy ou une résine époxy dénaturée et le composé amino basique comme composants nécessaires avec de plus avantageusement (III) un composé isocyanate en bloc (appelé-ci-après composant [III]) et/ou (IV) un catalyseur accélérant le durcissement (ci-après

composant [IV]).

Le premier but de la présente invention est d'élever la nature de durcissement de la pellicule enduite plus remarquablement en comparaison avec d'autres compositions de peinture à dépôt électrolytique du type à sédiment cathodique produites par une technique traditionnelle. Ce premier but est atteint avec un procédé de durcissement qui consiste à utiliser la résine époxy comme composant principal en introduisant le polymère de butadiène ayant un groupe époxy comme constituant principal dans la composition de peinture et en utilisant de plus le composé d'isocyanate en bloc dans la combinaison.

Selon une conception technique classique, une réaction de durcissement par oxydation, du type à réticulation pour les composés ayant une ou plusieurs liaisons insaturées comme une huile séchant naturellement ou le polymère de butadiène est accompagnée d'un phénomène d'empêchement d'oxydation en présence du composé amino basique utilisé dans la présente invention. Ainsi, il était courant que ce type de réticulation par oxydation dans la réaction de durcissement soit maintenu à un niveau impossible dans la pratique. Mais selon la présente invention, il est amélioré à un niveau ordinairement possible en utilisant sélectivement un catalyseur spécial, et ainsi l'effet de durcissement est considérablement amélioré par rapport à un effet de durcissement traditionnel par réticulation de la pellicule enduite par la résine époxy et l'isocyanate en bloc. Par ailleurs, les diverses propriétés de la pellicule concernant l'effet anti-corrosif, la régularité de la surface enduite, la flexibilité de la pellicule et son adhérence ainsi que les capacités pratiques de revêtement concernant la dispersibilité des pigments, la stabilité au bain et la puissance de jet sont pratiquement améliorées avec des effets supérieurs. Ces peintures peuvent être citées comme une caractéristique importante.

Le polymère de butadiène ayant un groupe époxy, pouvant être employé comme composant [I] selon la présente invention comporte le composant [I] -(A), le composant [I] -(B) et le composant [I] -(C).

Le composant [I] -(A) : cela signifie un homopolymère

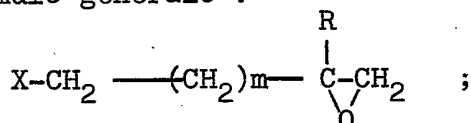
de butadiène ayant un groupe époxy à l'extrémité de la chaîne du polymère ou un copolymère de butadiène consistant en 3 à 100% en poids de butadiène comme constituant de la chaîne du polymère et 70 à 0% en poids d' α -méthyl-styrène ou de styrène.

Le composant [I] - (B) : cela signifie un dérivé du polymère de butadiène ayant le groupe époxy à la partie terminale ou à la partie intramoléculaire de la chaîne du polymère que l'on obtient en traitant ce polymère, c'est-à-dire le composant [I] - (A) avec un peroxyde organique.

Le composant [I] - (C) : cela signifie un polymère de butadiène ayant le groupe époxy à la partie intramoléculaire de la chaîne du polymère, qui est produit en traitant un homopolymère ou copolymère de butadiène obtenu par un procédé courant de polymérisation avec le peroxyde organique.

Parmi les composants [I] - (A) à [I] - (C) cités ci-dessus, le polymère de butadiène ayant le groupe époxy à l'extrémité de la chaîne du polymère, représenté par le composant [I] - (A) est particulièrement souhaitable.

Comme procédé de production du polymère de butadiène ayant un ou plusieurs groupes époxy, on peut considérer divers procédés. Comme procédé pratique général, un procédé de production du composant [I] - (A) est mis en oeuvre de façon qu'un monomère de butadiène seul ou un mélange du monomère de butadiène et d'un autre ou plusieurs autres monomères copolymérisables, comme du styrène et/ou du méthyl-styrène soit polymérisé ou copolymérisé en présence d'un catalyseur d'un métal alcalin comme du sodium ou du lithium à une basse température avec une étape de polymérisation anionique sur le vif et on obtient ainsi un composé intermédiaire, c'est-à-dire un polymère vif ou brut et de plus, il est traité avec un oxyde d'alcoylène halogéné représenté par la formule générale :



par exemple de l'épichlorohydrine et ainsi, le groupe époxy est introduit à l'extrémité de la chaîne du polymère, dans la formule, X indiquant un atome d'halogène, m étant un nombre

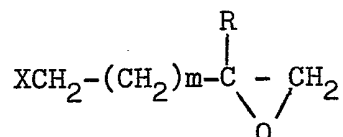
entier supérieur à zéro et R étant un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone. Par ailleurs, un procédé de production de ce composant [I] -(B) est mis en oeuvre de façon que le polymère de butadiène, c'est-à-dire que le composant [I] -(A) soit traité par un traitement secondaire en utilisant le ou les peroxydes organiques comme de l'acide péracétique ou performique. Par ailleurs, un procédé de production du composant [I] -(C) est effectué de façon que l'homopolymère ou copolymère de butadiène obtenu en effectuant la réaction du composé intermédiaire, c'est-à-dire le polymère vif avec un composé ayant un atome d'hydrogène actif, par exemple de l'hydrogène ou du méthanol, ou un polymère de butadiène obtenu par un procédé traditionnel comme une polymérisation radicalaire ou une polymérisation anionique de coordination soit traité avec le ou les peroxydes organiques comme l'acide péracétique ou performique et ainsi, on obtient le composant [I] -(C) ayant un groupe époxy à la partie intramoléculaire de la chaîne du polymère. Les trois procédés ci-dessus mentionnés sont décrits ci-après.

Comme procédé pour produire le polymère de butadiène ayant le groupe époxy selon l'exemple pratique de l'invention, on décrira un procédé de production du polymère de butadiène ayant le groupe époxy à l'extrémité de la chaîne du polymère, c'est-à-dire le composant [I] -(A) :

le butadiène est graduellement ajouté dans un système de dispersion consistant en un solvant du type base de Lewis comme du tétrahydrofurane et un ou plusieurs métaux alcalins dispersés comme du sodium ou du lithium en présence d'un hydrocarbure aromatique comme activateur comme du naphthalène ou du 1,2-diphénylbenzène à une basse température constante de -20°C ou moins, par exemple -60°C, afin de produire ainsi un composé intermédiaire contenant l'homopolymère de butadiène. Par ailleurs, un mélange de butadiène et de styrène ou d' α -méthylstyrène est graduellement ajouté dans le système de dispersion ci-dessus mentionné en maintenant les mêmes conditions de la réaction, afin d'obtenir ainsi un composé intermédiaire contenant un copolymère de butadiène.

Par ailleurs, le composé intermédiaire contenant l'homopolymère ou copolymère de butadiène est traité avec l'oxyde

d'alcoylène halogéné représenté par la formule générale :



5

par exemple, de l'épichlorohydrine et ensuite, il est traité avec de l'eau ou du méthanol et ainsi on obtient le composant [I]-(A). Dans la formule ci-dessus, X indique un atome d'halogène, m est un nombre entier supérieur à zéro et R indique un atome d'hydrogène ou un groupe alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone.

10

On peut utiliser un polymère de butadiène ayant le groupe époxy ci-dessus avec un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 300 et 10 000. S'il a un poids moléculaire de 300 ou moins, sa nature de formation d'une pellicule n'est pas satisfaisante et par ailleurs, si son poids moléculaire est de 10 000 ou plus, sa performance dans le cours d'une étape de réaction de dénaturation, c'est-à-dire la dernière étape décrite, n'est pas suffisante. Cela n'est pas souhaitable. La teneur en groupe époxy dans le polymère de butadiène est choisie de façon appropriée pour être en excès d'une quantité suffisante requise pour la réaction de liaison du composé amino avec une étape de solubilisation aqueuse requise.

20

Un polymère de butadiène ayant le groupe époxy et qui contient un groupe fonctionnel, par exemple un groupe hydroxyle, un groupe ester ou un groupe cétone dans la chaîne du polymère, en plus de ce groupe époxy, peut être utilisé dans la présente invention.

25

Comme composé amino entrant dans la structure du composant [I] selon l'invention, on peut utiliser un composé contenant un groupe amino primaire ou secondaire. Par exemple, on peut citer comme mono-ou di-alcoylamine, la propylamine, la butyl amine, la diéthylamine, ou la dipropylamine ; comme alcanol amine, l'éthanol amine, la diéthanol amine ou la dipropanol amine ; comme mono-ou polyalcoylène polyamine, l'éthylène diamine, la propylène diamine, l'hexaméthylène diamine, la diéthylène triamine ou la triéthylène tétramine et on peut également citer la N-amino éthanol amine et la diéthyl aminopropyl amine.

30

35

Les composés amino sont choisis de façon que l'indice d'amine dans le composé final ne gêne pas sa solubilité dans l'eau et l'électrophorèse. Le composé amino comme composé individuel ou son mélange est utilisé en choisissant sa

5 quantité d'utilisation dans une gamme molaire égale ou inférieure proportionnellement à la teneur en groupe époxy.

La réaction d'addition du polymère de butadiène ayant un groupe époxy avec le composé amino est effectuée à une température comprise entre 50 et 150°C. Cette réaction d'addi-

10 tion est accomplie en présence d'un solvant de dilution ou en l'absence de ce solvant, mais afin que la réaction se passe régulièrement, ce solvant est avantageusement utilisé. Comme solvant ci-dessus mentionné, il est avantageusement inactif vis-à-vis du polymère de butadiène et du composé amino

15 et de plus il a de préférence une solubilité dans l'eau.

Par ailleurs, on peut citer l'éthylène glycol monoéthyl éther (appelé ci-après cellosolve), l'éthylèneglycol monobutyl éther (appelé ci-après butyl cellosolve), l'éthylène glycol monoéthyl éther acétate (ci-après cellosolve acétate),

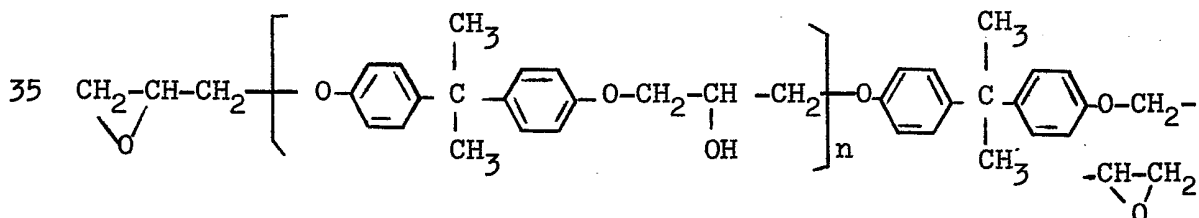
20 l'alcool de diacétone, le dioxane et la cyclohexanone et analogue avec une quantité d'utilisation avantageusement choisie à raison de 50% en poids ou moins par rapport à un composant pur des réactifs utilisés.

La résine époxy selon l'invention indique un composé

25 ayant deux groupes époxy ou plus dans une molécule, à l'exception de la résine époxy du type polybutadiène.

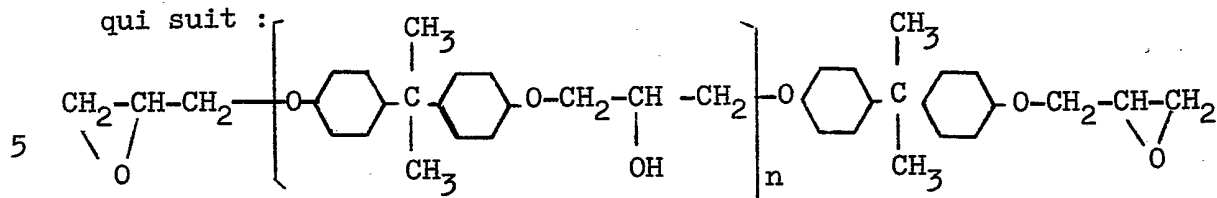
La résine époxy souhaitable ci-dessus mentionnée peut comporter une résine époxy du type bisphénol et du type novolaque. La résine époxy du type bisphénol indique une résine

30 époxy obtenue à partir de bisphénol A ou de bisphénol A hydrogéné et d'épichlorohydrine et sa résine époxy typique peut être représentée par la formule moléculaire qui suit :



où n est un nombre entier compris entre 0 et 12. Par ailleurs,

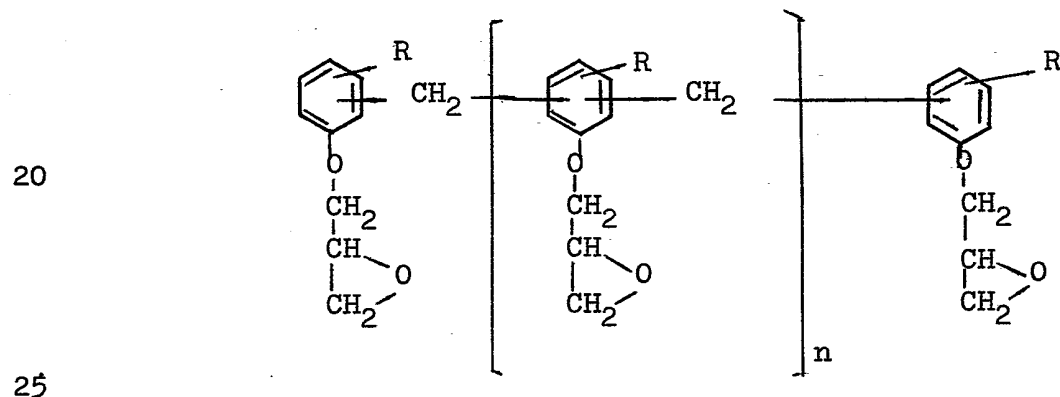
on peut également la représenter par la formule moléculaire qui suit :



10 où n est un nombre entier compris entre 0 et 12.

La résine époxy du type novolaque indique un glycidyl éther novolaque préparé à partir d'un condensat de phénol ou de phénol ayant un substituant à la position de son noyau et de formaldéhyde, et la résine époxy novolaque typique

15 peut être représentée par la formule moléculaire qui suit :



30 où n est un nombre entier compris entre 0 et 12 et R est un atome d'hydrogène, un groupe alcoyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe alcoxy.

En plus des résines époxy ci-dessus mentionnées, on peut utiliser un polyglycidyl éther préparé à partir d'un condensat d'alcool polyhydrique (comme de l'éthylène glycol, du glycérol ou du triméthylolpropane) et d'épichlorohydrine,

35 un polyglycidyl ester préparé d'un condensat d'acide polycarboxylique (comme de l'acide adipique ou de l'acide phtalique) et d'épichlorohydrine, un triglycidyl-isocyanurate et des composés

5



25



35

La quantité de l'agent dénaturant employé pour produire la résine époxy dénaturée est avantageusement choisie entre 0 et 50% en poids, proportionnellement à la résine époxy et habituellement, la réaction d'addition est effectuée à une température de 60 à 160°C.

Comme composé amino utilisé pour l'étape de réaction d'addition partielle avec la ou les résines époxy ou la résine époxy dénaturée, le composé amino contenant un groupe amino primaire ou un groupe amino secondaire est utilisé comme on l'a décrit pour l'explication du composant [I].

Parmi les composés amino ci-dessus mentionnés, sont particulièrement souhaitables des alkyl amines ou alcanol amines secondaires parmi lesquelles la diéthyl amine ou la diéthanol amine.

Selon un mode pratique de la présente invention, le composant [I] et le composant [II] sont avantageusement utilisés sous forme chimiquement liée d'un point de vue homogénéité du véhicule. Cette liaison chimique peut être mise en pratique avec un processus dans lequel une partie du ou des groupes amino dans le composant [I] est liée à un résidu époxy restant dans le composant [II]. En conséquence, dans le cas où l'on effectue la réaction d'addition partielle, la quantité du composé amino employé est contrôlée à raison d'un équivalent ou moins proportionnellement au groupe époxy dans la résine époxy ou la résine époxy dénaturée. Par ailleurs, dans le cas où l'on finit la réaction d'addition partielle, il faut qu'une quantité satisfaisante du groupe époxy reste pour la réaction de liaison du composant [I] avec le composant [II].

Dans la pratique, cette étape de réaction d'addition partielle est effectuée à une température de 50 à 120°C en utilisant le composé amino ayant 50 à 95% d'équivalent amine proportionnellement à l'équivalent du groupe époxy en présence d'un solvant soluble dans l'eau comme du cellosolve, du butyl cellosolve, du cellosolve acétate ou de l'alcool de diacétone.

Si cet équivalent amine est de l'ordre de 95% ou plus, sa liaison chimique n'est pas satisfaisante dans la réaction de composant [I] avec le composant [II], et de plus, sa

stabilité se détériore dans l'étape de séparation, solubilisant la résine dans l'eau et ainsi des troubles non souhaitables se produisent dans la pratique.

5 Si l'équivalent amine est de l'ordre de 50% ou moins, il y a danger d'augmenter de façon extraordinaire la viscosité lors de la réaction de liaison du composant [I] avec le composant [II]. Les deux cas ne sont pas souhaitables.

10 Le composé d'isocyanate en bloc utilisé comme additif dans le composant [I] et le composant [II] selon l'invention est avantageusement choisi d'un composé parfaitement ou partiellement en bloc, traité pour avoir un rapport molaire de NCO/OH compris entre 2,0/2,0 et 2,0/1,0.

15 Un polyisocyanate pouvant être employé comme matière première comprend un diisocyanate aromatique ou aliphatique comme un m ou p-phénylène diisocyanate, un 4,4'-diphényl méthane-diisocyanate, un 2,4- ou 2,6-tolylène diisocyanate et de l'hexaméthylène-diisocyanate ou analogue.

20 Par ailleurs, il comprend un composé d'addition du diisocyanate aromatique ou aliphatique avec un polyol comme de l'éthylène glycol, du propylène glycol ou du triméthylol propane.

25 Comme agent bloquant du polyisocyanate, on utilise un composé d'hydrure actif de faible poids moléculaire. Par exemple, un alcool monohydrique aliphatique ou aromatique comme le méthanol, l'éthanol, le butanol, l'hexanol, le cyclohexanol, l'alcool benzylique, le cellosolve, le butyl cellosolve ou analogue et une hydroxy-amine tertiaire comme un diméthyl-amino éthanol et du phénol, du crésol ou du e-caprolactame peuvent être indiqués.

30 Le composé de diisocyanate ci-dessus mentionné est choisi d'un point de vue caractéristiques chimiques qui est typique, il peut avoir une nature de dissociation thermique ainsi qu'une solubilité mutuelle compatible avec le composant [I] et le composant [II], c'est-à-dire les composants nécessaires de la composition de résine selon l'invention.

35 Parmi les composés de polyisocyanate ci-dessus mentionnés, on préfère le 2,4- ou 2,6-tolylène diisocyanate. De plus, comme agent de blocage, un bon exemple est un alcool monohydrique

aliphatique comme le butanol et l'hexanol et le e-caprolactame.

Le composé d'isocyanate en bloc peut être obtenu par un procédé consistant à faire réagir le composé de polyisocyanate avec l'agent de blocage à raison d'un équivalent ou moins proportionnellement à la teneur en groupe isocyanate dans le composé de polyisocyanate. La réaction est une réaction exothermique, elle est facilement entreprise à une température de 80°C ou moins en présence d'un solvant inactif vis-à-vis du groupe isocyanate, par exemple du cellosolve acétate, des esters d'acétate, de la cyclohexanone ou de la diéthyl cétone, en faisant tomber goutte à goutte l'agent de blocage dans le composant de polyisocyanate.

Le catalyseur pour accélérer l'étape de durcissement à ajouter au composant [I] et au composant [II] dans la présente invention se compose d'un catalyseur d'accélération pour dissocier une liaison uréthane et un autre catalyseur d'accélération pour oxyder, durcir une liaison insaturée dans le polymère de butadiène ayant le groupe époxy.

Comme premier exemple de catalyseur, on peut citer un composé d'étain comme l'acétate d'étain et le dibutyl-étain-dilaurate, et sa quantité d'utilisation est choisie à raison de 3% en poids ou moins par rapport aux composants totaux de la résine.

Comme exemple du dernier catalyseur, on peut citer les sels de métaux organiques solubles dans l'huile, des sels d'acétate de divers métaux et des sels de phosphate. Parmi ces derniers catalyseurs, on peut citer les sels de naphtéate et les sels d'octynoate de métaux de transition parmi lesquels le fer, le manganèse, le vanadium et le titane et ces mélanges sont particulièrement efficaces à une quantité totale comprise entre 0,005 et 1,0% en poids, et avantageusement entre 0,01 et 1,0% en poids proportionnellement aux composants totaux de la résine. Même si le groupe amino qui provoque un phénomène d'empêchement et un effet de durcissement pour la liaison insaturée est présent, la nature favorable de durcissement de la pellicule peut être obtenue en employant ces catalyseurs. Dans la pratique, l'objet de l'invention peut être atteint de façon satisfaisante en utilisant seulement le catalyseur d'accélération oxydant et

durcissant la liaison insaturée, mais on l'utilise avantageusement en combinaison avec un catalyseur d'accélération dissociant la liaison uréthane.

Une façon pratique et appropriée de production de la composition de peinture par dépôt électrolytique du type à sédiment cathodique dans la présente invention à partir du composant [I] et du composant [II] est effectuée selon le procédé qui suit :

le produit réactionnel (A) est obtenu en liant chimiquement le composant [I] en le faisant réagir avec le groupe époxy résiduel, au composant [II] .

Alors, on obtient un produit réactionnel (B) en mélangeant le produit de réaction (A) avec le composant [III] ou en liant chimiquement le produit (A) avec le composant [III] . Cette dernière réaction de liaison chimique est obtenue en faisant réagir le groupe hydroxyle dans le produit (A) avec le groupe isocyanate résiduel dans le composant [III], mais si le produit (A) contient le groupe amino primaire, ce produit (A) est préliminairement traité avec une cétone par une méthode traditionnelle, et ainsi le produit (A) est protégé par une étape de substitution et alors, cette dernière réaction de liaison chimique est effectuée pour le produit protégé (A) et le composant [III] . Ce processus est souhaitable.

Par ailleurs, le produit (B) est mélangé au composant [IV], avantageusement en présence d'un solvant organique et soluble dans l'eau et le mélange résultant est neutralisé par un acide organique ou un acide inorganique et un ou plusieurs pigments nécessaires peuvent lui être mélangés et y être dispersés, et le mélange résultant est dilué avec de l'eau désionisée jusqu'à une concentration spécifiée, on obtient ainsi la composition de peinture voulue.

Dans le mode pratique ci-dessus, on peut utiliser une combinaison éventuelle du produit de réaction (A) avec le composant [III] ou la combinaison du produit de réaction (A) avec le composant [IV] . Par exemple, la combinaison du produit (A) et du composant [III], à l'exception du composant [IV], à l'exception du composant [III] peut être utilisée dans la pratique.

Un rapport du mélange du composant [I] au composant [II] pour produire le produit (A) est choisi de façon optimale.

Afin d'atteindre suffisamment l'effet de la présente invention, le composant [I] est avantageusement choisi à raison de 99 à 20% en poids (ce pourcentage pondéral indiquant un taux du composant pur et il en sera de même ci-après) et le
5 composant [II] est choisi entre 1 et 80% en poids. Dans une étape de combinaison du produit (A) avec le composant [III], on choisit avantageusement un rapport de ce dernier, proportionnellement au premier, à raison de 50% en poids ou moins. Par ailleurs, dans l'étape de combinaison du composant
10 [IV] avec le produit (A) ou le produit (B), on utilise un rapport pondéral de 5% ou moins.

Dans les étapes ci-dessus mentionnées de neutralisation et de solubilisation dans l'eau, on utilise avantageusement un ou plusieurs solvants organiques solubles dans l'eau
15 afin d'élever la dispersibilité dans l'eau et d'améliorer les propriétés de pellicule enduite et on peut citer, comme solvant organique, par exemple l'isopropanol, le tert-butanol, le cellosolve, le butyl cellosolve, le cellosolve acétate, la méthyl éthyl cétone ou l'alcool de diacétone seul ou
20 en mélange, et la quantité d'utilisation est avantageusement choisie à raison de 50% en poids au total ou moins, proportionnellement à un composant pur de la résine.

Comme acide pouvant être employé pour l'étape de neutralisation, on peut citer des acides organiques parmi
25 lesquels l'acide formique, l'acide acétique, l'acide hydroxy-acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique et l'acide lactique ou des esters inorganiques parmi lesquels l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. La quantité d'utilisation est supérieure à la quantité
30 nécessaire pouvant donner, à la résine, une nature de solubilisation dans l'eau ou de dispersibilité dans l'eau, cette quantité étant avantageusement choisie en dessous de l'équivalent du groupe amino dans la composition de résine.

La composition de résine selon l'invention peut être
35 utilisée comme peinture pure et, habituellement, on l'utilise comme peinture émaillée en y ajoutant un ou plusieurs pigments. Comme pigments, on peut citer les pigments courants utilisés pour le dépôt électrolytique. Un pigment pouvant réagir avec les acides et servant d'agent neutralisant n'est pas souhaitable.

On peut éventuellement utiliser un pigment colorant et un pigment d'allongement, parmi lesquels l'oxyde rouge, le blanc de titane, le noir de carbone, le talc et l'argile ou analogue, et la quantité d'utilisation est avantageusement choisie à raison d'un équivalent ou moins proportionnellement au composant pur de la résine.

Une résine cationique ou non ionique ayant une solubilité dans l'eau ou une dispersibilité dans l'eau, comme véhicule, peut être ajoutée à la composition de peinture selon l'invention, tant qu'elle ne peut pas gêner les objectifs de l'invention.

Comme exemple pratique de cette résine cationique ou non ionique, on peut citer un polymère acrylique contenant un groupe amino, comme un polyacryl-azide, une résine de méthylol-méla mine et une résine de méthylol-phénol, et cet aspect fait également partie du cadre de la présente invention.

La présente invention sera maintenant expliquée en détail en se référant aux exemples qui suivent qui ne doivent en aucun cas la limiter. Dans ces exemples, "partie" et "%" indiquent respectivement une partie pondérale et un pourcentage pondéral.

Exemple 1.

Un matériau dispersé de sodium fut ajouté à du tétrahydrofurane contenant en dissolution du 1,2-diphényl-benzène et du butadiène fut ajouté au système ci-dessus maintenu à -60°C et ainsi, on obtint un composé intermédiaire de réaction de polymérisation à vif.

Alors, ce composé intermédiaire fut traité avec de l'épichlorohydrine, et on obtint un homopolymère de butadiène ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 1050, une teneur en oxygène époxy de 2,4% et un groupe époxy à l'extrémité de la chaîne du polymère, et se composant de 90,5% d'une liaison 1,2-et de 9,5% d'une liaison 1,4-trans.

Par ailleurs, un mélange consistant en 1000 parties de cet homopolymère de butadiène, 110 parties de diéthylamine et 278 parties de cellosolve acétate fut chauffé à 60°C pendant une heure puis ce mélange fut maintenu à 100°C pendant 3 heures et ainsi, on obtint un composé de réaction d'addition de polybutadiène-amine ayant un indice d'amine de 60 (1-A).

Par ailleurs, un mélange liquide consistant en 568 parties d'Epikote-828 (c'est-à-dire une résine époxy par un condensat de bisphénol A et d'épichlorohydrine, dénomination commerciale d'un produit de la Shell Chemical Co.), et 184 parties de méthyl éthyl cétone fut maintenu à 60°C et on y ajouta graduellement 172 parties de diéthylamine, puis on maintint le mélange à 60°C pendant 1/2 heure et on obtint un composé de réaction d'addition partielle de résine époxy-amine ayant un indice d'amine de 160 (1-B).

Par ailleurs, on mélangea 484 parties de diisocyanate de tolylène (sous forme d'un mélange de 80% de 2,4-TDI et 20% de 2,6-TDI, TDI : diisocyanate de tolylène) à 198 parties d'acétate de butyle. Le mélange liquide résultant fut maintenu à 60°C et on ajouta graduellement et goutte à goutte 380 parties de n-butanol dans ce mélange liquide, et ensuite, le mélange fut maintenu à 60°C pendant 1 heure. Ainsi, on obtint le composé d'isocyanate en bloc partiel (1-C).

On mélangea 1388 parties du composé de réaction d'addition de polybutadiène-amine (1-A) obtenu ci-dessus à 924 parties du composé de réaction d'addition partielle de résine époxy-amine (1-B) et le mélange résultant fut maintenu à 60°C pendant 1 heure. Alors, on ajouta, dans le mélange ci-dessus, 990 parties du composé d'isocyanate en bloc partiel (1-C) et ensuite, le mélange résultant fut maintenu à 60°C pendant 1 heure. Ainsi, on obtint la composition de résine selon l'invention (1-D) ayant un indice d'amine de 70 et 80% de N.V. (produits non volatils).

On neutralisa 125 parties de cette composition de résine (1-D) en ajoutant 20 parties en poids de butyl cellosolve et 5,5 parties d'acide acétique. Alors, on y ajouta 1,0 partie de naphtéate de fer ayant 5% de concentration et 2,0 parties de dibutyl-étain-dilaurate avec un processus suffisant de mélange, et de plus, on y ajouta 850 parties d'eau désionisée. Ainsi, on obtint une solution de dispersion homogène aqueuse ayant environ 10% de N.V. et un pH de 5,8. Cette solution fut utilisée comme échantillon pour dépôt électrolytique et une plaque en acier traitée avec du phosphate de zinc fut utilisée comme cathode, et le processus de dépôt électrolytique fut mis en oeuvre à 30°C pendant 2 minutes

avec une tension de 150 volts. Après l'étape de cuisson à 170°C pendant 30 minutes, on obtint une pellicule durcie ayant 22 μ d'épaisseur et une régularité supérieure avec une dureté de crayon de 3H. Les propriétés de cette pellicule

5 sont indiquées ci-après :

résistance à l'impact

(12,7mm x 1,0 kg x 50 cm) :

admise

résistance Erichsen :

supérieure à 70 mm

Essai de pulvérisation de sel

10 selon la norme japonaise

JIS-Z-2371 :

pas de corrosion
en 750 heures.

Exemple 2.

15 Un homopolymère de butadiène ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 1450, 1,7% d'oxygène époxy et un groupe époxy à l'extrémité de la chaîne du polymère, consistant en 89,5% de liaison 1,2-et 10,5% de liaison 1,4-trans fut préparé par le même procédé qu'à l'exemple 1. On mélangea 1000 parties de cet homopolymère de butadiène avec 60,5 parties d'éthylènediamine et 265 parties de butyl cellosolve et le mélange résultant fut maintenu à 80°C pendant 1 heure et ensuite à 120°C pendant 2 heures. Ainsi, on obtint le composé de réaction d'addition de polybutadiène-amine (2-A) ayant un indice d'amine de 95%.

25 Par ailleurs, 609 parties d'Epikote 834 (dénomination commerciale de la Shell Chemical Co.), c'est-à-dire une résine époxy par condensation de bisphénol A-épichlorohydrine, furent mélangées à 175 parties de méthyl isobutyl cétone et le mélange liquide résultant fut maintenu à 60°C, et on y ajouta graduellement, goutte à goutte, 91 parties de diéthylamine. Alors, ce mélange liquide fut maintenu à 60°C pendant 30 minutes et ainsi, on obtint le composé de réaction d'addition partielle de résine époxy-amine (2-B) ayant un indice d'amine de 90.

35 On mélangea 1325 parties du composé de réaction d'addition de polybutadiène-amine (2-A) avec 875 parties du composé de réaction d'addition partielle de résine époxy-amine (2-B) et le mélange résultant fut maintenu à 60°C pendant 1 heure. Alors, on ajouta, dans ce mélange, 550 parties d'un composé d'isocyanate

en bloc partiel (1-C) que celui utilisé à l'exemple 1 et ensuite, le mélange fut maintenu à 60°C pendant 1 heure et on obtint ainsi la composition de résine selon l'invention (2-C) ayant un indice d'amine de 73 et N.V. de 80.

5 On neutralisa 100 parties en poids de cette composition de résine (2-C) avec 5,0 parties d'acide acétique et de plus, on y ajouta 162 parties d'eau désionisée et on obtint ainsi une solution en dispersion aqueuse ayant 30% de N.V..

10 Cette solution en dispersion aqueuse, 19,5 parties de blanc de titane, 0,5 partie de noir de fumée, 0,8 partie de naphthénate de fer ayant une concentration de 5% et 2,0 parties de dibutyl-étain-dilaurate furent traités avec un processus de dispersion dans un broyeur à billes. Par ailleurs, on ajouta 733 parties d'eau désionisée au mélange liquide
15 dispersé résultant et ainsi, on obtint un échantillon liquide pour dépôt électrolytique ayant environ 10% de N.V., un pH de l'ordre de 5,9 et une dispersibilité homogène dans l'eau.

20 On utilisa, comme cathode, dans cet échantillon liquide pour dépôt électrolytique, une plaque en acier traité au phosphate de zinc, et l'étape de dépôt électrolytique fut effectuée à 30°C pendant 2 minutes à un courant électrique de 180 volts.

25 Après l'étape de cuisson à 180°C pendant 2 minutes, la pellicule durcie ayant une épaisseur de 18 μ et une régularité de surface supérieure à une dureté de crayon de 3 H fut obtenue.

Les propriétés de cette pellicule sont indiquées ci-dessous :

30 Résistance à l'impact

(12,7 mm x 1,0 kg x 50 cm) :

admise

Résistance Ericksen :

supérieure à 7 mm

Essai de pulvérisation de

sel selon JIS-Z-2371

pas de corrosion
en 700 heures.

35 Exemple 3

Le matériau dispersé de sodium fut ajouté à du tétra-hydrofurane contenant, en dissolution, du 1,2-diphénylbenzène et on ajouta, au système ci-dessus maintenu à -60°C, un mélange

de monomères consistant en butadiène et en styrène, et on obtint ainsi un composé intermédiaire de réaction de polymérisation à vif. Ce composé intermédiaire fut traité avec de l'épichlorohydrine et on obtint ainsi un copolymère de butadiène-styrène ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 1100, 2,3% de teneur en oxygène époxy, un rapport pondéral de 70/30 de l'unité de butadiène à l'unité de styrène, et le groupe époxy à l'extrémité de la chaîne du polymère. Alors, le mélange consistant en 1000 parties de ce copolymère, 135 parties de diéthanol amine et 285 parties de cellosolve acétate fut maintenu à 80°C pendant 1 heure puis à 120°C pendant 2 heures et on obtint ainsi le composé de la réaction d'addition de polybutadiène-amine (3-A) ayant un indice d'amine de 64.

Par ailleurs, le mélange consistant en 256 parties d'Epikote-1001 (dénomination commerciale d'un produit de Shell Chemical Co.), c'est-à-dire une résine époxy par condensation d'un bisphénol A et d'épichlorohydrine, 27 parties de diéthanol amine et 71 parties de méthyl isobutyl cétone fut maintenu à 60°C pendant 30 minutes et ainsi, on obtint le composé de réaction d'addition partielle de résine époxy-amine (3-B) ayant un indice d'amine de 50.

On mélangea 1420 parties du composé de réaction d'addition de polybutadiène-amine (3-A) obtenu ci-dessus à 354 parties du composé de réaction d'addition partielle de résine époxy-amine (3-B), et le mélange résultant fut maintenu à 60°C pendant 1 heure. Alors, on ajouta, au mélange ci-dessus, 760 parties du composé d'isocyanate en bloc partiel (1-C) utilisé à l'exemple 1 et ensuite, on maintint à 60°C pendant 1 heure et ainsi on obtint la composition de résine (3-C) ayant un indice d'amine de 40 et 80% de N.V..

On neutralisa 125 parties de cette composition de résine (3-C) avec 20 parties de butyl cellosolve et 5,1 parties d'acide lactique, et de plus on ajouta 1,0 partie de naphténate de manganèse ayant une concentration de 5% et 2,0 parties de dibutyl-étain-dilaurate à la composition de résine résultante, et on traita avec une étape de mélange puis on dilua en ajoutant 850 parties d'eau désionisée. Ainsi, on prépara une solution d'un échantillon pour dépôt électrolytique

ayant environ 10% de N.V., un pH de 5,6 et une dispersibilité homogène dans l'eau. On utilisa, comme cathode, dans cette solution, une plaque en acier traitée avec du phosphate de fer, et l'étape de dépôt électrolytique fut effectuée à 30°C pendant 2 minutes avec une tension de 150 volts.

Après étape de cuisson à 170°C pendant 30 minutes, la pellicule durcie ayant une épaisseur de 22 μ et une régularité supérieure fut obtenue. Les propriétés de cette pellicule sont indiquées ci-dessous :

10	Dureté de crayon	3 H
	Résistance à l'impact (12,7 mm x 1,0 kg x 50 cm)	admise
	Essai de pulvérisation de sel selon la norme JIS-Z-2371	pas de corrosion en 500 heures.
15		

Exemple 4.

On obtint un copolymère [IV] consistant en butadiène et α -méthylstyrène par le même procédé que celui de l'exemple 3. Ce polymère [IV] contenait les groupes époxydes sensiblement à chaque extrémité de la chaîne du polymère, avec un poids moléculaire moyen en nombre de 2050, une teneur en époxyde de 1,3% et une teneur en α -méthylstyrène dans le polymère de 40%.

Une résine de polybutadiène cationique (IV-A) fut préparée en traitant 1000 parties du copolymère [IV] ci-dessus, 80 parties de diéthylènetriamine et 270 parties de cellosolve acétate de la même façon qu'à l'exemple 3.

Une résine époxy partiellement cationique (IV-B) fut préparée en dissolvant 653 parties de polyglycidyl éther de bisphénol A [Epikote - 1001, Shell Chemical Co.] dans 181 parties de méthyl éthyl cétone sous agitation et en chauffant. Après refroidissement à 60°C, on ajouta 66 parties de diéthyl amine pendant 1/2 heure. Le lot fut alors maintenu pendant 1/2 heure supplémentaire à 60°C.

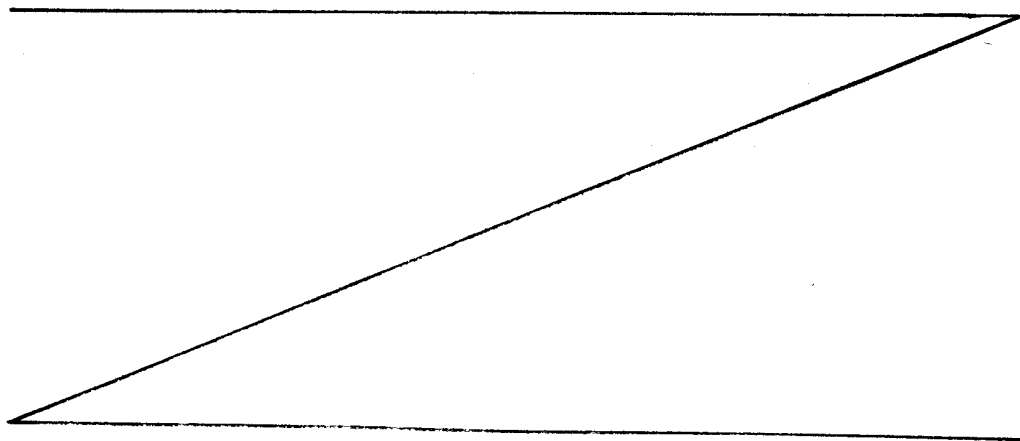
Un 2,4-tolylène diisocyanate partiellement bloqué (IV-C) fut préparé en ajoutant lentement 188 parties de ϵ -caprolactame à 262 parties de 2,4-tolylène diisocyanate et 112 parties d'acétate de butyle sur une période d'une heure à 30°C. Le lot

fut maintenu encore pendant 2 heures à 60°C.

Une résine de polybutadiène cationique auto-réticulante (IV-D) fut préparée en mélangeant 1350 parties du polybutadiène cationique ci-dessus (IV-A) et 900 parties de la résine époxy
5 partiellement cationique ci-dessus (IV-B) pendant 1 heure à 60°C. On ajouta 562 parties du diisocyanate partiellement bloqué (IV-C) ci-dessus et on maintint pendant 2 heures à 80°C jusqu'à ce que tous les groupes isocyanates aient réagi.

L'indice d'amine de cette résine finale était de 68 KOHmg/g
10 On neutralisa 100 parties de la résine ci-dessus (IV-D) avec 4,0 parties d'acide acétique, diluées avec 96 parties d'eau désionisée, on broya avec 12,5 parties d'oxyde de fer, 12,5 parties de dioxyde de titane, 5,0 parties de talc, 0,7 partie de naphatéate de fer à 5% et 1,5 parties de dibutyl-
15 étain-dilaurate et enfin, on délaya avec 768 parties d'eau désionisée. Le bain de dépôt électrolytique pigmenté ayant environ 10% de solides présentait un pH de 6,0, et après dépôt au calme pendant une nuit, il montra une dispersion de particules fines de pigments.

20 Lors d'un dépôt cathodique sur un panneau en acier laminé à froid et non traité pendant 2 minutes à 200 volts et un durcissement de 30 minutes à 180°C, la composition donna une pellicule lisse de 18 μ d'épaisseur et ayant une dureté de crayon de 3 H. En étant soumise à une pointe à tracer et
25 placéesous un jet de sel pendant 300 heures, selon la norme japonaise JIS-Z-2371, la pellicule ci-dessus ne présentait peu ou pas de formation de rouille sur la trace.



Exemple 5.

Une dispersion de sodium fut ajoutée à une solution de 1,2-diphénylbenzène dans du tétrahydrofurane, et ensuite du butadiène fut lentement ajouté au mélange à -60°C.

5 Ce mélange fut traité avec de l'eau, on obtint ainsi un homopolymère de butadiène. Ce polymère fut traité avec du peroxyde, par exemple de l'acide péracétique, puis on obtint un homopolymère de butadiène époxydé [V], (BF-1000, Nippon Soda Co.), contenant des groupes époxydes à la position
10 intramoléculaire du polymère, et ayant une teneur en époxyde de 8,0%, et un poids moléculaire moyen en nombre de 1100.

On prépara une résine de polybutadiène cationique (V-A) en mélangeant 1000 parties du polymère ci-dessus [V], 146 parties de diéthanol amine et 288 parties de butyl
15 cellosolve. Le lot fut maintenu pendant 1 heure à 80°C et 3 heures supplémentaires à 140°C.

Une résine de polybutadiène cationique auto-réticulante (V-B) fut préparée par traitement avec 1434 parties de la résine ci-dessus (V-A) et 1434 parties de la résine époxy
20 partiellement cationique préparée par le même procédé que celui décrit à l'exemple 4 (IV-B) pendant 1 heure à 60°C. Alors, on ajouta 1225 parties du diisocyanate partiellement bloqué préparé par le même procédé qu'à l'exemple 1 (I - C), et le lot fut maintenu pendant 2 heures à 80°C et dilué
25 avec 577 parties de butyl cellosolve.

Cette résine présentait un indice d'amine de 55 KOHmg/g et une teneur en produits non volatils de 70%.

On neutralisa 143 parties de la résine ci-dessus (V-B) avec 4,7 parties d'acide acétique, on mélangea 1,0
30 partie de naphténate de fer à 5% et 1,0 partie d'acétate de plomb, et on dilua avec 850 parties d'eau désionisée.

La dispersion de résine résultante ayant une teneur approximative de 10% en produits non volatils et un pH de 5,9 fut déposée électrolytiquement sur une cathode en acier
35 au phosphate de zinc pendant 2 minutes à 190 volts, donnant une pellicule lisse de 20 μ d'épaisseur après durcissement pendant 30 minutes à 180°C.

Les autres propriétés de la pellicule étaient les suivantes :

Dureté de crayon :

3H

Résistante à l'impact
(DuPont) (12,7 mm x 1 kg x 50 cm): pas de rupture

5 Résistance à la pulvérisation de sel 750 heures, peu ou pas de
rouille à la trace

Exemple 6.

10 L'homopolymère de butadiène préparé par le même procédé
qu'à l'exemple 1 [I] fut traité avec un peroxyde, par exemple
de l'acide péracétique, et on obtint un homopolymère de
butadiène époxydé [IV], contenant les groupes époxydes
sensiblement à chaque extrémité de la chaîne du polymère
et à la position intramoléculaire du polymère respectivement.
Le polymère de butadiène époxydé avait un poids moléculaire
15 moyen en nombre de 1250 et une teneur en époxyde de 6,0%.

20 Une résine de polybutadiène cationique (VI-A) fut
préparée en faisant réagir 1000 parties du polymère (VI)
ci-dessus, 150 parties de diéthylamine et 288 parties de
cellosolve acétate à 60°C pendant 1 heure et encore pendant
3 heures à 120°C.

25 On prépara une résine époxy modifiée au phénol et
partiellement cationique (VI-B) en dissolvant d'abord 475
parties de polyglycidyl éther de bisphénol A [Epikote 828] ,
237 parties de résine phénol du type résol [PP-3007 ; GUNEI
Chemical Ind. Co.] et 192 parties de butyl cellosolve sous
agitation et en chauffant. Après avoir obtenu une solution
et avoir refroidi à 60°C, on ajouta 54 parties de diéthylamine
pendant une demi-heure et le lot fut maintenu pendant une
demi-heure à 60°C.

30 Un diisocyanate d'hexaméthylène partiellement bloqué
(VI-C) fut préparé en ajoutant lentement 191 parties de
n-butanol à la solution de 288 parties de diisocyanate d'hexa-
méthylène et 120 parties d'acétate d'éthyle sur une période
d'une heure à 30°C. Le lot fut alors encore mélangé pendant
35 2 heures à 60°C.

Une résine de polybutadiène cationique auto-réticulante
(IV-D) fut préparée en traitant avec 1438 parties de la résine
de polybutadiène cationique ci-dessus (VI-A) et 958 parties
de la résine époxy modifiée au phénol et partiellement cationique

ci-dessus (VI-B) pendant une heure à 60°C. Alors, on ajouta 599 parties de l'isocyanate partiellement bloqué ci-dessus (VI-C) et le lot fut maintenu pendant 2 heures à 80°C et dilué avec 430 parties d'éthyl cellosolve. La résine finale (VI-D) avait un indice d'amine de 65 KOHmg/g et une teneur de 70% en produits non volatils.

On neutralisa 100 parties de la résine ci-dessus (VI-D) avec 5,8 parties d'acide lactique, et on pigmenta par le même procédé qu'à l'exemple 4.

Le bain de dépôt électrolytique final ayant une teneur en solides de l'ordre de 10%, présentait un pH de 5,7 et une dispersion de particules fines de pigments.

Lors d'un dépôt cathodique sur un panneau en acier au phosphate de fer pendant 2 minutes à 150 volts et un durcissement de 30 minutes à 180°C, cette composition donna une pellicule lisse de 22 μ d'épaisseur. Les propriétés supplémentaires de la pellicule sont indiquées ci-dessous.

Dureté de crayon : 2 H à 3H

Résistance à l'impact
(DuPont) (12,7 mm x 1 kg x 50 cm) pas de rupture

Résistance à la pulvérisation de sel
(JIS-Z-2371) 50 heures, peu ou pas de rouille sur la trace

Exemple 7.

Une résine époxy partiellement cationique (VII - A) fut préparée en chauffant 227 parties d'un produit d'addition d'oxyde d'éthylène et de bisphénol A, et 439 parties de polyglycidyl éther de bisphénol A [Epikote 828] pendant 3 heures à 150°C. Lors d'un refroidissement à 60°C, on ajouta 177 parties de méthyl éthyl cétone et 42 parties de diéthylamine au lot pendant 1/2 heure et on maintint encore pendant 1/2 heure à 60°C.

Une résine de polybutadiène cationique auto-réticulante (VII-B) fut préparée en traitant 885 parties de la résine ci-dessus (VII-A) et 1325 parties de la résine de polybutadiène cationique préparée par le même procédé que celui décrit à l'exemple 2 (II-A) pendant 1 heure à 60°C. On ajouta 552 parties du diisocyanate partiellement bloqué traité par le même

procédé que celui décrit à l'exemple 1 (I-C), et le lot fut maintenu pendant 2 heures à 80°C et dilué avec 398 parties de butyl cellosolve. La résine avait un indice d'amine de 60 KOHmg/g.

- 5 On neutralisa 143 parties de la résine ci-dessus (VII-B) avec 5,1 parties d'acide acétique, on mélangea 1,0 partie de naphténate de fer à 5% et 2,0 parties de dilaurate de dibutyl-étain, et on délaya avec 850 parties d'eau désionisée. Le bain de dépôt électrolytique résultant présentait un pH de
- 10 5,5 et une teneur en solides de l'ordre de 10%. Un panneau en acier au phosphate de zinc fut enduit de façon cathodique pendant 2 minutes à 180 volts et durci pendant 30 minutes à 180°C pour donner une pellicule dure et lisse de 22 μ d'épaisseur. Les autres propriétés de la pellicule sont les
- 15 suivantes :
- | | |
|---|---|
| Dureté de crayon : | 3H |
| Résistance à l'impact | |
| (DuPont) (12,7 mm x 1kg x 50 cm) : | pas de rupture |
| Résistance à la pulvérisation de sel (JIS-Z-2371) | 600 heures, peu ou pas de rouille sur la trace. |
- 20

Exemple 8.

- On prépara une diéthylènetriamine cétiminisée (VIII-A) par réaction de 95 parties de diéthylènetriamine et de
- 25 185 parties de méthyl isobutyl cétone en soumettant au reflux pendant environ 4 heures pour retirer l'eau, en utilisant un piège à décantation dans la ligne de retour du distillat.

- Une résine de polybutadiène cationique (VIII-B) fut obtenue comme suit : on mélangea 1000 parties d'un copolymère
- 30 butadiène/ α -méthylstyrène préparé de la même façon qu'on l'a décrit à l'exemple 4 (IV), et contenant des groupes époxydes sensiblement à chaque extrémité de la chaîne du polymère, 247 parties de la diéthylènetriamine cétiminisée ci-dessus (VIII-A) et 311 parties de cellosolve acétate,
- 35 on maintint pendant 1 heure à 60°C et encore pendant 2 heures à 100°C.

Une résine époxy partiellement cationique (VIII-C) fut préparée comme suit : 384 parties d'une résine époxy du type novolac [Epikote-154 ; Shell Chemicals Co.] furent

dissoutes dans 115 parties de méthyl éthyl cétone en agitant et en chauffant. Après refroidissement à 60°C, on ajouta 80 parties de diéthylamine sur 1/2 heure, et on maintint encore pendant 1/2 heure à 60°C.

5 Une résine de polybutadiène cationique auto-réticulante (VIII-D) fut préparée comme suit :

On mélangea 1558 parties de la résine ci-dessus (VIII-B) et 579 parties de la résine (VIII-C) ci-dessus, et on les maintint pendant 1 heure à 60°C. Alors, on ajouta 482
10 parties du diisocyanate partiellement bloqué, produit de la même façon qu'à l'exemple 1 (1-C), et on maintint pendant 2 heures à 80°C. La résine résultante (VIII-D) avait un indice d'amine de 95 KOHmg/g.

On neutralisa 143 parties de la résine ci-dessus (VIII-D) avec 7,5 parties d'acide acétique, on mélangea 1,0 partie
15 de naphténate de fer, et on dilua avec 850 parties d'eau désionisée jusqu'à environ une teneur de 10% en produits non volatils. Cette dispersion à un pH de 5,9 fut déposée électrolytiquement sur une cathode en acier au phosphate de
20 fer pendant 2 minutes à 190 volts, donnant une pellicule lisse de 20 μ d'épaisseur après durcissement de 30 minutes à 175°C.

Les propriétés supplémentaires de la pellicule sont les suivantes :

25	Dureté de crayon :	3 H
	Résistance à l'impact	
	(DuPont)(12,7 mm x 1 kg x 50 cm)	pas de rupture
	Résistance à la pulvérisation de	
	sel (JIS-Z-2371)	450 heures peu
30		ou pas de rouille
		à la trace.

Exemple de comparaison No. 1.

On prépara une résine époxy cationique (R-1) en dissolvant d'abord 500 parties de polyglycidyl éther de
35 bisphénol A [Epikote 1001 ; Shell Chemicals Co.] dans 190 parties de méthyl isobutyl cétone sous agitation et chaleur. En solution et après refroidissement à 60°C, on ajouta 70 parties de diéthylamine et le lot fut chauffé à 80°C pendant 2 heures.

Une résine époxy cationique auto-réticulante (R-2) fut préparée en mélangeant 760 parties de la résine ci-dessus (R-1) et 507 parties du diisocyanate bloqué de façon appropriée, produit de la même façon que ce qui a été décrit à l'exemple 1 (1-C), et maintenu pendant 2 heures à 80°C jusqu'à tous les groupes isocyanates aient réagi. La résine finale (R-2) avait un indice d'amine de 55 KOHmg/g.

On neutralisa 107 parties de la résine ci-dessus (R-2) avec 4,0 parties d'acide acétique, on mélangea avec 2,0 parties de dibutyl-étain-dilaurate et on dilua à 40% de teneur en produits non volatils avec 87 parties d'eau désionisée. Le composé fini et gris fut alors préparé en broyant 19,5 parties de bioxyde de titane, 0,5 partie de noir de fumée et 200 parties de la résine neutralisée ci-dessus. Le mélange fut dilué avec 780 parties d'eau désionisée. Le composé fini présentait un pH de 5,5 et une teneur en solides de l'ordre de 10%.

Après dépôt du lot au calme pendant une nuit, on observa un précipité résineux considérable au fond du lot et une substance flottante insoluble dans l'eau au-dessus de lui.

Après re-dispersion de ce lot par un homogénéiseur, la composition résultante fut déposée électrolytiquement sur une cathode en acier au phosphate de zinc pendant 2 minutes à 160 volts et on durcit pendant 30 minutes à 185°C. La pellicule avait une épaisseur de 18 μ et une dureté de crayon de 3H. Lors du passage à la pointe à tracer et de l'essai de résistance à la pulvérisation de sel pendant 400 heures selon la norme japonaise JIS-Z-2371, la pellicule ne présentait que peu ou pas de rouille sur la trace.

L'aspect de la pellicule n'était pas lisse et présentait une peau d'orange considérable. La résistance à l'impact de la pellicule était également inférieure. Lors d'un essai à l'impact avec 20 cm de hauteur, 1 kg de poids et un diamètre de 12,7 mm, la pellicule présenta plusieurs craquements.

Exemple de comparaison No. 2.

Une résine époxy cationique modifiée à l'acide gras de l'huile de lin (R-3) fut préparée comme suit :

On mélangeait 760 parties de la résine époxy cationique, préparée de la même façon qu'à l'exemple de comparaison No. 1 (R-1), 110 parties de méthyl isobutyl cétone et 300 parties d'acide gras d'huile de lin et on chauffa lentement à 200°C sous une atmosphère d'azote. Dans des conditions de reflux et en retirant l'eau en utilisant un piège à décantation, le lot fut maintenu jusqu'à ce que l'indice d'amine diminue jusqu'à une valeur inférieure à 10 KOHmg/g.

Une résine époxy cationique modifiée à l'huile et auto-réticulante (R-4) fut préparée en mélangeant 800 parties de la résine ci-dessus (R-3) ayant une teneur en produits non volatils de 71%, et 273 parties du diisocyanate partiellement bloqué préparé de la même façon qu'à l'exemple 1 (1-C). Le lot fut maintenu pendant 2 heures à 80°C, et dilué avec 196 parties de butyl cellosolve.

L'indice d'amine de cette résine était de 50 KOHmg/g.

On neutralisa 143 parties de la résine ci-dessus (R-4) avec 4,6 parties d'acide acétique, on mélangea avec 2,0 parties de dibutyl-étain-dilaurate et on dilua avec 850 parties d'eau désionisée.

Cette dispersion présentait un pH de 5,2 et une teneur en solides de l'ordre de 10%. Un panneau en acier au phosphate de zinc fut déposé électrolytiquement de façon cathodique pendant 2 minutes à 120 volts et durci pendant 30 minutes à 190°C pour donner une pellicule durcie de 22 μ d'épaisseur ayant une dureté de crayon H.

L'aspect de la pellicule n'était pas lisse et montrait une légère peau d'organe. Dans les conditions d'essai de 50 cm de hauteur avec un poids de 1 kg et 12,7 mm, la pellicule passa l'essai de résistance à l'impact. Mais elle manqua l'essai de pulvérisation de sel selon la norme JIS-Z-2371 pendant 96 heures.

Les résultats ci-dessus mentionnés montrent clairement que les composés pouvant être déposés électrolytiquement de façon cathodique pouvant être obtenus selon l'invention sont évidemment supérieurs aux composés obtenus par les techniques traditionnelles, se composant principalement de polyglycidyl éther de bisphénol A modifié à l'uréthane et ne contenant pas

d'élément de polybutadiène, en particulier du point de vue dispersibilité de pigments, stabilité du bain, aspect de la pellicule et propriétés physiques.

5 Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons, si celles-ci sont exécutées
10 suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre des revendications qui suivent.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Composition de peinture à déposer électrolytiquement du type à sédiment cathodique caractérisée en ce qu'elle comprend, comme composant principal, un matériau d'addition d'un polymère de butadiène ayant un groupe époxy et un composé amino (composant [I]) et un matériau d'addition de résine époxy ou de résine époxy dénaturée et du composé amino (composant [II]).

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on utilise un polymère de butadiène ayant un groupe époxy à l'extrémité de la chaîne du polymère.

3. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on utilise un polymère de butadiène ayant un groupe époxy en une position intramoléculaire et à la fin de la chaîne du polymère.

4. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine époxy précitée est choisie dans une résine époxy du type bisphénol.

5. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine époxy précitée est choisie dans une résine époxy du type novolaque.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine époxy dénaturée précitée est choisie dans une résine époxy dénaturée par une résine phénol.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que la résine phénol précitée est choisie dans une résine phénol du type résol.

8. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on choisit la résine époxy dénaturée précitée dans un matériau d'addition de ladite résine époxy-bisphénol A ou un matériau d'addition de ladite résine époxy-oxyde d'alcoylène ayant 2 à 6 atomes de carbone.

9. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on utilise un composé d'isocyanate en bloc comme composant auxiliaire en plus des composants [I] et [II] précités.

10. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'on utilise un catalyseur d'accélération pour dissocier une liaison uréthane et un autre catalyseur d'accélération pour oxyder, durcir une liaison insaturée en plus des composants [I] et [II] précités.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le catalyseur d'accélération précité pour oxyder et durcir la liaison insaturée est choisi parmi des sels d'acides organiques solubles dans l'huile de métaux de transition tels que le fer, le manganèse, le vanadium et le titane sous forme d'un simple catalyseur ou en mélange.